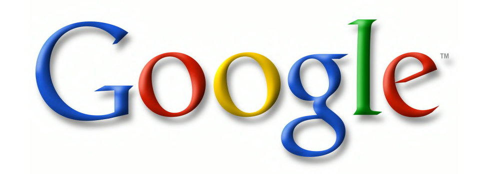
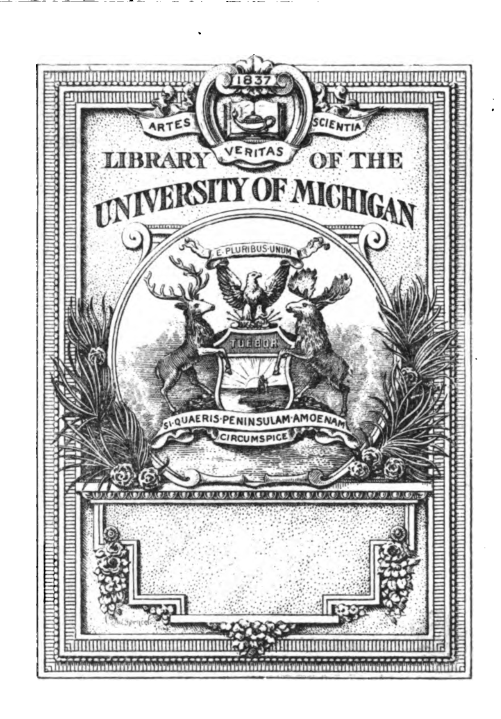


Annales de chimie et de physique

Joseph Louis Gay-Lussac, François Arago, Michel Eugène Chevreul, Éleuthère Élie Nicolas Mascart, ...




1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

CINQUIÈME SÉRIE.

1882.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, BOUSSINGAULT,
WURTZ, BERTHELOT, PASTEUR,

AVEC LA COLLABORATION DE

M. BERTIN.

CINQUIÈME SÉRIE. — TOME XXVII.

PARIS,
G. MASSON, ÉDITEUR,
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Boulevard Saint-Germain
(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55.

1882

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

DES ALCOOLATES

ET

DE LEUR DÉCOMPOSITION PAR LA CHALEUR;

PAR M. A. DESTREM.

INTRODUCTION.

M. Berthelot a décrit, il y a quelques années, la combinaison de l'alcool éthylique avec la baryte caustique ([1]), combinaison qu'il obtenait en laissant les deux corps en contact prolongé; faisant ensuite bouillir la solution alcoolique, l'alcoolate, moins soluble à chaud qu'à froid, se dépose en une poudre grenue.

Le liquide décanté et le produit solide séché rapidement dans un courant d'hydrogène bien sec ont donné à l'analyse, par dosage de l'alcool et de la baryte régénérés par l'eau :

Baryte	68,0
Alcool	39,0

Ces chiffres assignent à ce corps une composition semblable à celle des alcoolates alcalins; en effet, pour la

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXXI, p. 140.

formule $(C^2H^5O)^2Ba$, correspondant à $(C^2H^5O)Na$, la théorie indique les nombres :

Baryte............	67,4
Alcool.............	40,5

Me basant sur ces recherches, j'ai pu obtenir la combinaison de plusieurs alcools, autres que l'alcool éthylique, avec la baryte et la chaux.

Il m'a paru intéressant d'étudier ces composés, dans lesquels l'alcool joue le rôle d'acide, très faible il est vrai, car le dédoublement des alcoolates par régénération de l'alcool et de l'hydrate de la base se fait sous l'action de l'eau, immédiatement et à la température ordinaire.

On verra pourtant, dans le cours de ces recherches, que cette tendance des alcools à jouer le rôle d'acides est d'autant plus marquée, qu'ils ont un degré plus fort d'atomicité.

On s'est attaché dans ce travail à étudier la décomposition, par la chaleur, des différents alcoolates formés, leur mode de dédoublement offrant un grand caractère de généralité.

J'ajouterai qu'en étudiant particulièrement les produits provenant de la décomposition de l'une de ces combinaisons (glycérine combinée à la chaux), j'ai été amené à la découverte d'un nouvel alcool de la série allylique.

J'ai pensé qu'il serait utile, pour désigner les différents alcoolates et éviter ainsi toute confusion, de faire précéder le mot *alcoolate* du nom propre au groupe auquel appartient l'alcool dont il dérive : ainsi l'alcoolate formé par la combinaison de l'alcool éthylique avec la baryte sera appelé *éthylalcoolate de baryte;* de même, *amylalcoolate* de chaux désignera la combinaison d'alcool amylique avec la chaux; *glycérylalcoolate,* combinaison de la glycérine avec la chaux ou la baryte, etc., la désignation *glycérate* s'appliquant aux sels que forme l'acide glycérique, bien différents de ceux que j'étudie.

Ce travail est divisé en deux Parties, la première comprenant deux chapitres, la seconde en comprenant un seul.

Première Partie, Chapitre I[er] : *Mode de formation des alcoolates*. — Chapitre II : *Décomposition des alcoolates par la chaleur*.

Seconde Partie : *Étude d'un alcool nouveau de la série allylique*.

Un résumé succinct indiquera l'ensemble des résultats nouveaux obtenus dans ces recherches. Elles ont été exécutées au Collège de France, dans le laboratoire de M. Schützenberger; qu'il me soit permis de lui exprimer ici ma vive gratitude pour sa haute bienveillance et ses conseils, qui m'ont été si utiles dans le cours de ce travail.

PREMIÈRE PARTIE.

CHAPITRE PREMIER.

MODE DE FORMATION DES ALCOOLATES.

Lorsqu'on fait réagir en vase clos, à une température variant de 110° à 130°, les alcools anhydres ([1]) en présence de la baryte caustique ou de la chaux, la combinaison totale de ces deux corps s'effectue au bout d'un temps assez court (une ou deux heures), suivant les alcools soumis à l'expérience.

Comme, dans la réaction, il y a une molécule d'eau mise en liberté qui dédoublerait constamment l'alcoolate formé en régénérant l'alcool et l'hydrate de la base, il est indis-

---

([1]) Pour rendre les alcools anhydres, j'ai employé la méthode recommandée par M. Berthelot, qui consiste à faire digérer sur la baryte l'alcool préalablement distillé plusieurs fois sur la chaux. Lorsque l'alcool a pris une teinte jaune, qui décèle la présence d'alcoolate formé, on peut être sûr qu'en distillant à ce moment on obtiendra un alcool parfaitement anhydre, l'alcoolate ne pouvant exister en présence de l'eau.

pensable de mettre un poids double de l'oxyde terreux nécessaire à la formation du composé, afin que l'eau soit absorbée au fur et à mesure de sa production.

On s'est servi, dans ces expériences, d'un autoclave en acier, dans l'intérieur duquel était placé un cylindre en argent, contenant l'alcool et l'oxyde terreux que l'on voulait combiner.

Cet autoclave, vu sa capacité, avait sur les tubes scellés le seul avantage de pouvoir fournir une plus grande quantité de matière à la fois.

L'appareil, parfaitement clos au moyen d'une vis de pression serrant fortement le couvercle, était placé dans un bain d'huile à température fixe.

Les alcoolates une fois formés exigent des soins minutieux dans leur manipulation; en effet, comme l'a montré M. Berthelot pour l'éthylalcoolate de baryte, les moindres traces d'humidité dédoublent si facilement ce composé, que quelques gouttes de sa solution alcoolique, versées dans un verre parfaitement sec, se prennent en masse par formation d'hydrate de baryte, si l'on projette l'haleine sur les parois intérieures du verre, ce qui fait de ce composé un réactif très sensible pour reconnaître la présence de légères traces d'eau, par exemple, dans l'alcool, lorsqu'on veut s'assurer que ce dernier est absolu.

Ces considérations exigent donc que l'on conserve toujours les alcoolates dans des flacons parfaitement bouchés et que l'on effectue, autant que possible, les manipulations à l'abri de l'humidité.

Je vais maintenant décrire les divers alcoolates que j'ai obtenus.

Éthylalcoolate de baryte $(C^2H^5O)^2Ba$. — Cet alcoolate se forme très facilement d'après la réaction suivante :

$$2(C^2H^6O) + 2BaO = (C^2H^5O)^2Ba + BaO^2H^2.$$

100 parties de baryte et 30 parties d'alcool absolu [1]

[1] Lorsqu'on mélange l'alcool et la baryte, il est bon de mettre toujours

sont placées dans un tube que l'on scelle ensuite à la lampe et qui est porté dans un bain d'huile à la température de 120° à 130°; la combinaison se fait très vite, et, au bout d'une heure environ, il ne reste plus traces d'alcool : le tube dans lequel il n'y a pas de pression ne contient qu'une poudre parfaitement sèche et grenue, très blanche tant qu'elle n'a pas été exposée à l'air, mais jaunissant rapidement au contact de l'oxygène (tant qu'on n'a pas chassé dans le vide, à une température de 60°-70°, le léger excès d'alcool ajouté exprès dans le mélange), à cause d'une certaine quantité de résine d'aldéhyde qui se forme par oxydation de l'alcool en présence de la baryte, comme l'a démontré M. Berthelot ([1]).

Ce produit est un mélange d'éthylalcoolate de baryte et d'hydrate de baryte, d'après la formule précédente.

Comme l'on opère en vase clos et à une température relativement élevée, la réaction se fait en même temps dans toute la masse, et le mélange des deux corps est assez homogène, pour que plusieurs analyses de portions prises dans différentes parties d'une grande masse de matière aient été toujours très concordantes.

Le produit, séché dans le vide à la température de 70°, pour être bien sûr qu'il ne pouvait rester un excès d'alcool ayant échappé à la réaction, soumis à l'analyse, a donné les résultats suivants :

Pour le carbone et l'hydrogène :

Matière...........	0,531
Acide carbonique...	0,231
Eau..............	0,151

---

une quantité d'alcool un peu supérieure à celle indiquée par la théorie, car on peut enlever aisément la partie échappée à la réaction en chauffant dans le vide, à une température de 60°-70°, l'alcoolate une fois formé. On évite ainsi un excès de base qui serait cause d'erreurs dans le résultat des analyses.

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXI, p. 460.

En réduisant ces nombres en centièmes, on a :

Carbone	11,86
Hydrogène	3,15

Pour le dosage du baryum :

Matière...........	1,431
Sulfate de baryte....	1,684
Baryum..........	0,991

Réduisant ces nombres en centièmes, on a :

Baryum...........	69,2

En comparant ces nombres à ceux exigés par la théorie pour la formule

$$(C^2H^5O)^2Ba + BaO^2H^2,$$

on trouve :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone.........	11,86	12,06
Hydrogène... ...	3,15	3,01
Baryum..........	69,2	68,8

Cet alcoolate est très facilement dédoublé par l'eau et les acides hydratés, l'alcool est régénéré et il se forme, suivant que l'on a employé l'eau ou un acide, de l'hydrate de baryte ou le sel correspondant :

$$(C^2H^5O)^2Ba + SO^4H^2 = 2(C^2H^6O) + SO^4Ba.$$

Les acides anhydres forment directement les sels de baryte des acides conjugués correspondants.

Parmi ces combinaisons, j'en décrirai une qui offre un certain intérêt, obtenue par l'action de l'acide carbonique sur l'éthylalcoolate de baryte.

Action de CO^2 *sur l'éthylalcoolate de baryte.* — Lorsqu'on fait passer un courant d'acide carbonique bien desséché dans une solution alcoolique très concentrée d'éthylalcoolate de baryte, elle se prend, au bout de quel-

ques instants, en une gelée transparente de couleur ambrée, assez ferme pour que, sans la renverser, on puisse retourner les vases qui la contiennent. Il ne se dépose pas la moindre trace de carbonate de baryte, si l'on a soin d'opérer à l'abri de l'humidité.

Cette gelée, séchée dans le vide pour enlever l'excès d'alcool, se transforme en un corps amorphe légèrement jaunâtre et transparent.

L'analyse de ce produit, dans le but de doser le carbone et l'hydrogène, a été faite en brûlant la matière dans un courant d'oxygène, ce qui a donné tout le carbone moins celui retenu par la baryte à l'état d'acide carbonique; ce dernier, dosé et ajouté au précédent, fournit le carbone total.

Matière...........	0,390
Acide carbonique...	0,269
Eau.............	0,114

nombres qui, réduits en centièmes, donnent:

Carbone..........	18,81
Hydrogène.......	3,24

Dosage de CO^2 *dans le résidu fixe.*

Matière...........	0,390
Acide carbonique...	0,051

soit, pour le carbone en centièmes :

Carbone...........	3,56

Si l'on fait la somme du carbone trouvé dans ces deux analyses, on a :

$$18,81 + 3,56 = 22,37$$

Dosage du baryum.

Matière...........	0,821
Sulfate de baryte....	0,615
Baryum...........	0,3616

En réduisant ces nombres en centièmes, on a :

Baryum 44,04

En comparant tous ces nombres, trouvés pour le carbone, l'hydrogène et le baryum, à ceux théoriquement exigés par la formule ($C^6H^{10}BaO^6$) de l'*éthylcarbonate* de baryte, on a :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone.........	22,37	22,85
Hydrogène.......	3,24	3,21
Baryum	44,04	43,4

Lorsqu'on traite ce composé par l'eau à la température ordinaire, il se dégage de l'acide carbonique en abondance, l'alcool est régénéré et il se précipite du carbonate de baryte.

Ce sel se comporte comme les autres éthylcarbonates, celui de soude, par exemple, qui, sous l'action de l'eau, se transforme en alcool et en bicarbonate de soude qui reste dissous, avec cette différence que, dans le cas du composé barytique, le bicarbonate mis en liberté, ne pouvant se maintenir dans ces circonstances, est de suite décomposé avec production d'acide carbonique et formation de carbonate, d'après la réaction suivante :

$$C^6H^{10}BaO^6 + 2H^2O = 2(C^2H^6O) + C^2O^6BaH^2$$

et

$$C^2O^6BaH^2 = CO^3Ba + H^2O + CO^2$$

Pour contrôler ce dédoublement du bicarbonate de baryte, j'ai dosé :

1° L'acide carbonique mis en liberté par l'eau;

2° L'acide carbonique mis en liberté par l'acide chlorhydrique.

Acide carbonique mis en liberté par l'eau.

Matière..........	1,212
Acide carbonique..	0,1395

On trouve, en réduisant ces nombres en centièmes :

Carbone...........	3,13

Acide carbonique mis en liberté par HCl.

Matière...........	1,212
Acide carbonique...	0,178

En réduisant en centièmes, on a

Carbone...........	4,00

La somme des nombres trouvés dans ces deux analyses est, comme on le voit, $3,13 + 4 = 7,13$, représentant le carbone qui, dans la molécule d'éthylcarbonate, est sous forme d'acide carbonique et qui comprend le tiers du carbone total qui, théoriquement, est 7,6, nombre très rapproché du précédent.

Je ferai remarquer l'analogie qui existe entre ce composé, obtenu par simple addition de l'acide carbonique, et l'éthylformiate de baryte qu'a obtenu M. Berthelot ([1]) en faisant absorber par l'éthylalcoolate de baryte de l'oxyde de carbone.

De même que la formule de l'éthylformiate de baryte est celle d'un corps isomérique avec le propionate, de même la formule de l'éthylcarbonate est celle d'un corps isomérique avec les oxypropionates, par exemple le lactate; mais, comme on l'a vu par les réactions, il s'en distingue facilement, vu son dédoublement immédiat sous l'influence de l'eau en alcool et bicarbonate de baryte.

Éthylalcoolate de chaux $(C^2H^5O)^2Ca$. — Cet alcoolate se forme dans les mêmes conditions que le précédent, suivant l'équation

$$2(C^2H^6O) + 2CaO = (C^2H^5O)^2Ca + CaO^2H^2.$$

100 parties de chaux vive et 82 parties d'alcool absolu

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXXI, p. 140.

sont placées dans un tube qui, une fois scellé, est porté dans un bain d'huile chauffé à la température de 115°-125°, pendant deux heures.

La combinaison de l'alcool éthylique avec la chaux se fait moins facilement qu'avec la baryte, et il faut un temps plus long pour accomplir cette combinaison totale. Cette remarque est générale à tous les alcools.

On peut également former cet alcoolate en faisant digérer simplement de l'alcool sur de la chaux vive; mais ce n'est qu'au bout de plusieurs jours que la liqueur a pris une coloration jaune, indiquant la formation de l'alcoolate dissous dans l'excès d'alcool.

Ce composé est plus stable que l'éthylalcoolate de baryte; en effet, quoique facilement dédoublé par l'eau, il peut être manié au contact de l'air humide sans être pour cela immédiatement décomposé, comme lui, dans les mêmes circonstances.

L'analyse du mélange intime de l'éthylalcoolate de chaux et de chaux hydratée

$$(C^2H^5O)^2Ca + CaO^2H^2$$

a donné les nombres suivants :

Pour le carbone et l'hydrogène.

	I.	II.
Matière..........	0,602	0,523
Acide carbonique..	0,506	0,437
Eau.............	0,324	0,283

qui, réduits en centièmes, donnent :

Carbone.........	22,9	22,7
Hydrogène.......	5,97	6,0

Pour le calcium.

Matière............	1,62
Carbonate de chaux..	1,49
Calcium...........	0,661

ce qui donne, après réduction en centièmes,

Calcium 40,7

En comparant les nombres trouvés aux nombres théoriques, on a :

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé.
Carbone	22,9	22,7	23,52
Hydrogène	5,97	6,0	5,88
Calcium	40,7		39,2

Propylalcoolate de baryte $(C^3H^7O)^2Ba$. — Cet alcoolate se forme comme les précédents, d'après l'équation suivante :

$$2(C^3H^8O) + 2BaO = (C^3H^7O)^2Ba + BaO^2H^2.$$

100 parties de baryte caustique et 45 parties d'alcool propylique sont placées dans un tube que l'on scelle et que l'on chauffe ensuite à 130° pendant une heure environ; au bout de ce temps la réaction est terminée et il ne reste plus qu'une poudre très blanche d'abord, mais brunissant très vite une fois exposée à l'air.

Ce composé, comme les précédents, est très facilement décomposé par l'eau, avec régénération de l'alcool et formation d'hydrate de baryte.

L'analyse du carbone de l'hydrogène et du baryum dans le mélange intime de propylalcoolate de baryte et d'hydrate de cette base

$$(C^3H^7O)^2Ba + BaO^2H^2,$$

séchés dans le vide à une température comprise entre 70° et 75°, a donné les nombres suivants :

Pour le carbone et l'hydrogène.

Matière...........	0,258
Acide carbonique...	0,155
Eau..............	0,093

qui, traduits en centièmes, donnent :

Carbone	16,3
Hydrogène	4,0

Pour le baryum.

Matière	0,731
Sulfate de baryte ...	0,816
Baryum	0,476

En comparant ces nombres à ceux théoriquement calculés, on a :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone	16,3	16,90
Hydrogène	4,0	3,75
Baryum	65,5	64,3

Propylalcoolate de chaux $(C^3H^7O)^2Ca$. — Ce composé se forme d'après l'équation suivante :

$$2(C^3H^8O) + 2CaO = (C^3H^7O)^2Ca + CaO^2H^2,$$

dans les mêmes conditions que le précédent, seulement on est obligé de laisser les deux corps réagir plus longtemps pour que la combinaison soit complète.

Les proportions des deux composants à employer pour la formation de cet alcoolate, sont : 100 parties de chaux vive pour 108 parties d'alcool.

Le produit de la réaction, séché entre 70° et 75° dans le vide, a donné pour l'analyse du calcium les nombres suivants :

Matière	0,830
Carbonate de chaux .	0,635
Calcium...........	0,282

En réduisant ces nombres en centièmes, on a, pour le calcium, 33,97, valeur très approchée de 34,4 exigée par la théorie.

Les autres alcoolates que j'ai obtenus, provenant des

alcools monoatomiques de la série grasse, sont les suivants :

Butylalcoolate de baryte,
Butylalcoolate de chaux,
Amylalcoolate de baryte,
Amylalcoolate de chaux.

Ces composés, soit quant à leur mode d'obtention, soit par leurs caractères, n'offrant pas de particularités intéressantes, je ne fais ici que les citer, n'ayant qu'à répéter en tous points ce que je viens de dire dans la description des quatre alcoolates étudiés précédemment.

Je passe immédiatement au mode de formation du *glycérylalcoolate de baryte* et du *glycérylalcoolate de chaux,* qui offrent un grand intérêt et qu'il est utile d'étudier avec soin, pour montrer de quelle affinité jouit la glycérine pour la baryte et la chaux.

Glycérylalcoolate de baryte ($C^3H^6BaO^3$). — La combinaison des autres alcools précédemment étudiés ayant toujours très bien réussi en tubes scellés, j'avais eu l'idée de soumettre aux mêmes conditions le mélange préalablement fait de glycérine et d'oxyde terreux; mais, lorsqu'on atteint la température de 125°, les tubes font tous explosion.

J'ai alors essayé en vase ouvert en élevant la température, et, de cette manière, j'ai pu effectuer la combinaison de la glycérine avec la baryte caustique.

100 parties de baryte et 67,1 parties de glycérine parfaitement desséchée sont placées dans une capsule que l'on porte sur un bain de sable, en ayant soin de remuer continuellement le mélange pâteux avec une spatule.

Lorsque la température a atteint 70° environ, la réaction commence ; on en est du reste averti par le changement qui s'opère dans la masse; elle devient à ce moment beaucoup plus fluide, en même temps qu'il se dégage en abondance de la vapeur d'eau.

Il faut alors se hâter d'enlever la capsule qui se trouve

sur le bain de sable et refroidir le mieux possible, car la chaleur développée au moment de la combinaison s'élève si brusquement, que, sans ces précautions, le produit serait décomposé avec une violence extraordinaire.

Si l'on parvient à ménager cette réaction, on voit la masse se solidifier brusquement avec contraction, et se réduire ensuite en une poudre grenue avec augmentation notable de volume.

Pour bien réussir cette opération et éviter la décomposition ultérieure, il est bon de faire la réaction dans une capsule très grande, par rapport au volume de la matière employée, afin que l'on puisse refroidir le mélange le plus vite possible en l'étendant sur une grande surface, tandis que le récipient est plongé dans de l'eau froide.

Si, faute de prendre ces précautions, on laisse la réaction s'opérer, le mélange étant sous une grande épaisseur, on voit bientôt, en différents endroits, se former des points où la décomposition commence, qui s'étendent ensuite et ne tardent pas à envahir toute la masse, et cela avec une telle violence qu'il est alors inutile d'essayer de conserver son produit.

Dans cette réaction, qui a lieu d'après l'équation

$$C^3H^8O^3 + BaO = C^3H^6BaO^3 + H^2O,$$

l'eau, au fur et à mesure qu'elle est mise en liberté, est totalement chassée à l'état de vapeur, grâce à la chaleur dégagée au moment de la combinaison.

Ce fait de l'eau échappant à l'affinité de la baryte prouve le rôle d'acide relativement énergique que joue la glycérine, qui se comporte absolument comme les autres acides, lorsqu'elle agit non plus sur les oxydes terreux anhydres, mais encore sur les hydrates de ces bases, comme j'ai pu l'observer.

Ce composé, après avoir été séché dans le vide, a été soumis à l'analyse.

Carbone et hydrogène.

	I.	II.
Matière..........	0,362	0,411
Acide carbonique..	0,207	0,227
Eau.............	0,099	0,106

En réduisant ces nombres en centièmes, on a :

Carbone.........	15,5	15,06
Hydrogène.......	3,03	2,86

Dosage de baryum.

	I.	II.
Matière..........	0,630	0,542
Sulfate de baryte..	0,638	0,553
Baryum..........	0,375	0,325

En réduisant ces nombres en centièmes, on a :

Baryum..........	59,5	59,9

et, en comparant les nombres trouvés à ceux exigés par la théorie :

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
Carbone.....	15,5	15,06	15,85
Hydrogène...	3.03	2,86	2,64
Baryum......	59,5	59,9	60,3

Ce corps se présente sous la forme d'une poudre blanche, jaunissant, comme tous les alcoolates, si on la laisse exposée à l'air sec.

Dans l'air humide il est déliquescent, et la glycérine est régénérée au bout d'un temps assez long, tandis qu'il se forme de l'hydrate de baryte.

Lorsqu'on traite ce composé par l'eau froide, le dédoublement met un certain temps à s'effectuer; par l'eau bouillante, au contraire, la glycérine est très vite régé-

nérée, et si l'on filtre la liqueur refroidie, après y avoir fait passer un courant d'acide carbonique, on retrouve, après évaporation au bain-marie, la glycérine totale employée.

Si l'on filtre la liqueur sans avoir fait passer préalablement un courant d'acide carbonique, on retrouve dans la liqueur filtrée une assez grande quantité de baryte dissoute par la glycérine mélangée d'eau, qui jouit de cette propriété, comme l'a montré M. Berthelot [1].

Glycérylalcoolate de chaux ($C^3H^6CaO^3$). — Ce composé se forme dans les mêmes conditions que le précédent, d'après l'équation

$$C^3H^8O^3 + CaO = (C^3H^7CaO^3) + H^2O.$$

On mélange dans une capsule 100 parties de chaux pour 230 parties de glycérine que l'on porte à une température de 100° environ, à laquelle commence la réaction.

Il est plus facile, dans cette combinaison que dans la précédente, d'éviter sa décomposition brusque au moment de sa formation par la chaleur développée dans la réaction. Cette particularité s'expliquera facilement dans la suite de nos recherches, lorsque nous étudierons les produits provenant de l'action de la chaleur sur ces composés et que nous aurons montré que le glycérylalcoolate de chaux se transforme, presque en totalité, en produits liquides, tandis que le glycérylalcoolate de baryte au contraire se résout presque en entier en produits gazeux.

L'analyse élémentaire de ce composé, séché dans le vide à une température de 80°, a donné les nombres :

Pour le carbone et l'hydrogène.

Matières................	0,301
Acide carbonique.........	0,315
Eau..................	0,131

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVI, p. 173.

qui, réduits en centièmes, donnent :

Carbone................	28,5
Hydrogène..............	4,83

Pour le calcium.

Matière..................	0,423
Carbonate de chaux.......	0,284
Calcium	0,126

en centièmes :

Calcium	29,8

En comparant les nombres trouvés aux nombres théoriques exigés par la formule $C^3H^6CaO^3$, on a :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone.........	28,5	27,69
Hydrogène.......	4,83	4,61
Calcium	29,8	30,7

Ce corps se présente sous la forme d'une poudre cristallisée très blanche, mais jaunissant à l'air sec et se comportant, à l'humidité et au contact de l'eau, comme le glycérylalcoolate de baryte.

J'ai borné aux alcoolates cités plus haut l'étude que j'en ai faite au point de vue de leur formation; j'ai pensé que, ayant expérimenté sur plusieurs représentants des alcools primaires de la série grasse, tant monoatomiques que polyatomiques, je pouvais être assuré de la généralité de ces combinaisons, étant parvenu à préparer tous les alcoolates de baryte et de chaux, depuis l'éthylalcoolate découvert par M. Berthelot jusqu'aux combinaisons de la mannite avec la chaux et la baryte découvertes et étudiées par M. Ubaldini ([1]).

En considérant ces alcoolates, on peut faire à leur sujet quelques remarques générales.

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVII, p. 213.

1° Ils sont tous plus solubles à froid qu'à chaud dans l'alcool dont ils dérivent.

2° Ils jouissent d'autant plus d'une grande stabilité en présence de l'eau que le degré d'atomicité de l'alcool qui les forme est plus élevé. Ainsi, tandis que l'éthylalcoolate de baryte est instantanément décomposé par la moindre trace d'humidité, le glycérylalcoolate de la même base résiste assez longtemps à l'action de l'eau froide, et les données thermiques fournies à M. Berthelot par la combinaison de la glycérine à la soude en présence d'une grande quantité d'eau (200 parties environ) prouvent, comme le dit ce savant maître, qu'il y a combinaison au moins partielle ([1]), tandis qu'une moins grande quantité d'eau (160 parties environ) empêche à peu près complètement l'union de l'alcool ordinaire à la potasse.

Tous les composés que je viens de décrire ont été formés avec un soin minutieux en vue de l'analyse; tous ont été soumis, dans le vide, à des températures variant suivant l'alcool mis en jeu, pour enlever le léger excès d'alcool ajouté dans le but de s'assurer que la réaction a été complète.

CHAPITRE II.

DÉCOMPOSITION DES ALCOOLATES PAR LA CHALEUR.

Les combinaisons des alcools avec la baryte et la chaux ont chacune leur correspondante parmi celles des acides de la série grasse avec ces mêmes bases, telles que acétates, butyrates, etc. Ces dernières combinaisons ont été, d'une part, très bien étudiées; d'autre part, les mémorables travaux de M. Dumas ont fait connaître les produits de décomposition par la chaleur de l'alcool soumis à l'action des bases.

J'ai pensé qu'il pouvait être intéressant d'établir les si-

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIX, p. 293.

militudes ou les différences qui existent entre ces classes de composés et les alcoolates déjà formés.

J'ai employé dans ces recherches la marche méthodique suivie par M. Berthelot dans son remarquable travail sur la décomposition des acétates par la chaleur ([1]).

Décomposition de l'éthylalcoolate de baryte. — Ce composé a été introduit dans une cornue de verre lutée à l'extérieur avec une couche d'argile, de façon qu'elle pût supporter une température assez élevée.

A la suite de cette cornue étaient placés deux flacons parfaitement refroidis; après ces deux flacons une éprouvette contenant une couche de brome sous l'eau, puis un flacon laveur avec une lessive de soude et enfin un tube abducteur permettant de recueillir les gaz sur la cuve à eau.

Pour éviter de rencontrer dans les gaz soumis ensuite à l'analyse l'air provenant des appareils, qui ont, comme on l'a vu d'après la description, un volume assez considérable, on a rempli d'acide carbonique tous les tubes et flacons, sauf la cornue toutefois, pour éviter de transformer l'éthylalcoolate en éthylcarbonate et changer ainsi les résultats.

Cela fait, on commence à chauffer très doucement la cornue et, au bout d'un certain temps, lorsque l'air en a été chassé par déplacement des gaz qui se forment, on ajuste à son col le reste de l'appareil; on peut alors recueillir les gaz, car l'acide carbonique qui remplit les flacons est en totalité absorbé par la lessive de soude, et il ne passe en réalité que ceux provenant de la décomposition de l'alcoolate.

On règle alors la flamme du gaz de façon à maintenir toujours le dégagement, en évitant de le précipiter, et on continue de chauffer jusqu'à ce qu'on ne voie plus rien se dégager.

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVIII; 1858.



On a procédé ensuite, une fois l'action terminée, à l'examen des produits provenant de cette distillation sèche.

Dans l'intérieur de la cornue il ne restait plus qu'une masse pulvérulente blanche, qui, traitée par l'acide sulfurique étendu, a dégagé en abondance de l'acide carbonique, et il s'est précipité du sulfate de baryte.

On a ensuite porté cette liqueur, contenant un excès d'acide sulfurique, à l'ébullition sans percevoir la moindre trace d'odeur décelant la présence soit d'alcool, soit d'un acide gras.

Les premiers flacons vides, refroidis, ne contenaient que des traces inappréciables d'une huile jaune à odeur empyreumatique.

Le contenu de l'éprouvette à brome a été versé dans une lessive de soude moyennement concentrée pour dissoudre l'excès de brome, sans éviter, comme le recommande M. Berthelot, le dégagement de chaleur produit dans cette réaction; avant complet refroidissement on ajoute à la solution huit ou dix fois son volume d'eau, afin d'éviter la précipitation de bromate de soude.

Ces précautions une fois prises, on a décanté une grande quantité de bromures qui s'étaient formés dans cette décomposition; après les avoir séchés sur du chlorure de calcium, on les a soumis à la distillation fractionnée; la presque totalité du produit a passé entre 130° et 132° et une très faible portion entre 140° et 146°.

D'après le point d'ébullition et les caractères physiques de la première portion de ce liquide, il est facile de voir que c'est du bromure d'éthylène $C^2H^4Br^2$, et la deuxième portion, qui est pour ainsi dire inappréciable, du bromure de propylène ($C^3H^6Br^2$), dont le point d'ébullition est situé à 141°.

L'analyse du premier bromure 130°-132° a donné les nombres suivants :

Pour le carbone et l'hydrogène.

Matière	0,305
Acide carbonique.........	0,140
Eau	0,059

qui, réduits en centièmes, donnent :

Carbone................	12,51
Hydrogène..............	2,14

Pour le dosage du brome.

Matière.................	0,328
Bromure d'argent.........	0,650
Brome	0,276

En réduisant en centièmes, on a :

Brome..................	85,8

En comparant ces nombres, fournis par l'expérience, à ceux exigés par la formule $C^2H^4Br^2$, on trouve :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone.........	12,51	12,76
Hydrogène.......	2,14	2,12
Brome...........	85,8	85,5

Cette concordance dans ces nombres, jointe aux caractères physiques cités plus haut, ne permettent pas d'élever un doute sur la nature de ce produit, qui est bien du bromure d'éthylène.

Quant à la portion des produits passant de 140° à 146°, elle est si faible qu'on peut la négliger et la considérer comme étant le résultat d'actions secondaires.

On a ensuite procédé à l'analyse des gaz recueillis sur la cuve à eau.

Toutes ces analyses ont été faites, au moyen de l'appareil de Doyère, en se servant pour les détonations d'une pipette à détonateur spécial.

Les gaz ayant d'abord passé dans du brome et ensuite dans une lessive de soude étaient exempts de carbures semblables au gaz oléfiant et d'acide carbonique.

Par un examen préalable on s'est assuré, au moyen du chlorure de cuivre ammoniacal, réactif si sensible pour l'acétylène, que le mélange gazeux n'en contenait pas.

L'analyse devait donc porter sur un mélange probable d'oxyde de carbone, de gaz des marais et d'hydrogène.

Analyse du mélange gazeux.

	cc
Volume initial........................	20,6
Après agitation avec le chlorure cuivreux..	20,6
	0,0

Il n'y a pas d'oxyde de carbone.

	cc
Mélange gazeux. Volume initial	4,3
Oxygène............................	25,7
Volume total....... ...	30,0
Après détonation.......................	22,5 (1)
Après absorption par la potasse..........	20,3
Contraction	7,5
Acide carbonique formé	2,2

Si l'on désigne par m la contraction, par n l'acide carbonique formé, par x l'hydrogène et par y l'hydrogène protocarboné, on a les deux équations

$$\frac{3}{2}x + 2y = m,$$

$$y = n,$$

(1) Après détonation et absorption par la potasse, on s'est assuré, au moyen de l'hydrosulfite, qui absorbe la totalité de l'oxygène, qu'il ne restait pas d'azote, ou du moins la quantité inévitable, mais très petite, qui échappe aux mesures.

desquelles on tire la valeur de x et de y :

$$x = \frac{2m - 4n}{3},$$

$$y = n,$$

et, en remplaçant m et n par leur valeur trouvée, on a

x, hydrogène........................	2,07
y, hydrogène protocarboné.............	2,2

Dans le produit primitif, c'est-à-dire dans le mélange gazeux total, recueilli au sortir de la cornue et avant qu'il ait passé dans le brome, on a analysé la quantité d'éthylène qui s'y trouvait; on a pu ainsi établir en centièmes la quantité respective des gaz qui se trouvent dans le mélange.

Analyse des gaz absorbables par le brome.

	I.	II.	III.	IV.
Mélange gazeux, volume initial..	24,8	28,6	21,9	10,5
Après absorption par le brome...	13,4	15,5	11,7	5,6
	11,4	13,1	10,1	4,9
En réduisant en centièmes, on a				
	45,9	46,1	46,5	46,6

Ces quatre analyses ont été exécutées sur des portions du mélange gazeux pris à divers moments de l'expérience, pour bien s'assurer de la régularité de la décomposition ; ainsi la première analyse a été faite sur le gaz mis en liberté au commencement de l'expérience, la deuxième et la troisième vers le milieu et la quatrième presqu'à la fin.

L'élévation de la température, dans le dédoublement de l'éthylalcoolate de baryte, ne change donc rien au phénomène.

En rassemblant les résultats, on trouve que l'étylalcoolate de baryte se dédouble, par l'action de la chaleur, en

éthylène, hydrogène protocarboné et hydrogène dans les rapports de volume suivants :

Éthylène.	46
Hydrogène protocarboné.	27,8
Hydrogène.	26,2
	100,0

En considérant ces produits, tant au point de vue de leur nature que des proportions dans lesquelles ils se trouvent l'un par rapport à l'autre dans le mélange final, on voit qu'ils diffèrent essentiellement de ceux trouvés par M. Berthelot dans la décomposition de l'alcool par la chaleur rouge, qui fournit, outre la naphtaline, l'acide phénique, etc., des produits gazeux contenant $\frac{1}{3}$ environ d'éthylène, peu d'hydrogène et probablement du gaz des marais; et dans la décomposition de l'acide acétique qui lui a fourni de la naphtaline, de la benzine, etc., et de l'acétone ([1]).

Au contraire, on voit que les nombres cités plus haut se rapprochent beaucoup de ceux donnés par MM. J. Dumas et J.-S. Stas, dans leur magnifique Mémoire sur les types chimiques, lorsque ces illustres savants ont étudié l'action de l'alcool sur la baryte anhydre ([2]).

Ils ont trouvé que la décomposition se faisait dans ce cas en fournissant un mélange gazeux contenant les $\frac{4}{10}$ environ d'éthylène et le reste formé d'un mélange d'hydrogène et de gaz des marais.

Il n'est pas étonnant que nous ayons retrouvé à peu de chose près ces résultats, si l'on considère que l'alcool, réagissant sur la baryte, forme l'alcoolate, dans des conditions analogues à celles décrites plus haut, lequel est à son tour

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIII, p. 296.
([2]) *Ibid.*, 2e série, t. XXIII, p. 158.

décomposé par des moyens semblables à ceux auxquels nous avons soumis l'alcoolate.

Décomposition de l'éthylalcoolate de chaux. — Lorsque l'on soumet cet alcoolate à l'action de la chaleur, et dans les mêmes conditions, on est surpris de voir que les résultats sont tout à fait dissemblables à ceux observés pour l'éthylalcoolate de baryte. Cette différence, comme nous le montrerons par la suite, est générale à tous les alcoolates.

On s'est servi d'un appareil en tous points semblable à celui décrit plus haut.

Une fois la décomposition terminée, on a soumis à l'analyse les divers produits obtenus. La cornue contenait du carbonate de chaux, et, comme dans la précédente expérience, traitée par un excès d'acide sulfurique étendu, la liqueur portée à l'ébullition ne laissait percevoir aucune odeur alcoolique ou d'acides gras, qui sont, comme on le sait, facilement reconnaissables.

Les flacons vides, soigneusement refroidis, contenaient un liquide très mobile coloré en jaune clair et doué d'une odeur de menthe.

Ce liquide, soumis à la distillation, est passé presqu'en totalité entre 58° et 60° ; il reste au fond du ballon quelques gouttes d'une huile jaune exhalant une forte odeur de menthe ; ce produit est en si faible quantité qu'il n'a pas été possible de l'étudier.

Il est toujours facile de débarrasser le liquide bouillant de 58° à 60° de cette huile odorante : on n'a qu'à le traiter par l'eau dans laquelle il est miscible, tandis que l'huile monte à la surface et s'y rassemble totalement au bout de quelques heures ; malgré cela, ce n'est qu'au bout de plusieurs distillations dans un appareil à boules qu'on arrive à lui faire perdre complètement l'odeur de menthe due à cette impureté.

L'analyse du carbone et de l'hydrogène, dans le liquide bouillant à 58°-60°, a donné les nombres suivants :

Matière...........	0,288
Acide carbonique...	0,652
Eau..............	0,263

qui, réduits en centièmes, donnent :

Carbone..........	61,74
Hydrogène........	10,15

En comparant ces nombres à ceux qu'exige la formule de l'acétone C^3H^6O, on a

	Trouvé.	Calculé.
Carbone......	61,74	62,06
Hydrogène.....	10,15	10,34

Le point d'ébullition étant le même que celui de ce dernier corps, de plus formant, comme lui, une combinaison cristallisée avec le bisulfite de soude, il n'y a plus de doute à avoir sur la nature de ce liquide, qui est bien de l'acétone.

On a examiné ensuite le troisième flacon, contenant le brome.

Son contenu a été vidé dans une lessive de soude et les produits bromés qui avaient pris naissance ont été lavés, décantés et séchés sur du chlorure de calcium.

Pour un poids équivalent à celui d'éthylalcoolate de baryte employé dans la première expérience, on remarque que la quantité de produits bromés est bien moindre.

Soumis à la distillation fractionnée, le liquide est passé en partie à 131° et 141° : il y a donc à peu près un mélange égal d'éthylène et de propylène ; les gaz absorbés par le brome sont si peu abondants dans cette décomposition qu'il a été impossible d'opérer le fractionnement complet et de séparer les deux bromures.

L'analyse du mélange gazeux total nous dira dans quelles proportions se trouvent les gaz, tels que l'éthylène, etc., absorbés par le brome.

Après cela il restait à étudier les gaz recueillis sur la cuve à eau.

L'analyse de ce mélange gazeux a donné :

Mélange gazeux, volume initial.........	12,1
Après traitement par chlorure cuivreux..	12,1
	0,0

Il n'y a pas d'oxyde de carbone.

Mélange gazeux, volume initial..........	4,2
Oxygène............................	20,4
Volume total..........	24,6
Après détonation....................	18,1
Après absorption par la potasse........	17,5
Contraction	6,5
Acide carbonique formé..............	0,6

Ce qui donne, en effectuant les calculs :

Hydrogène..........................	3,55
Gaz des marais......................	0,6

On a analysé ensuite, dans le mélange gazeux total, recueilli après sa sortie des flacons refroidis et avant son passage dans le flacon à brome, les gaz, tels que l'éthylène, pour pouvoir établir le rapport centésimal du volume des différents gaz dans ce mélange total.

Ces analyses ont porté sur les gaz recueillis au milieu ou à la fin de l'expérience.

	I.	II.	III.	IV.
Mélange gazeux, volume initial....	11,2	11,0	20,4	9,8
Après absorption par le brome....	10,4	10,2	19	9,1
	0,8	0,8	1,4	0,7
En réduisant les nombres en centièmes........................	7,1	7,2	6,8	7,1

En rassemblant ces résultats, on voit que l'éthylalcoo-

late de chaux se dédouble par l'action de la chaleur en acétone d'une part et en un mélange gazeux, composé de gaz absorbables par le brome (éthylène-propylène), de gaz des marais et d'hydrogène dans les rapports de volume suivants :

Gaz absorbables par Br..	7,00
Hydrogène protocarboné.	13,6
Hydrogène............	79,4
	100,00

Cette formation d'acétone m'avait fait d'abord penser qu'il avait pu se former de l'acétate dans la production de l'alcoolate, mais je me suis assuré que le produit employé était bien de l'alcoolate, en régénérant par l'eau la totalité de l'alcool.

Décomposition du propylalcoolate de baryte. — L'appareil étant disposé comme dans les expériences précédentes, j'ai étudié les divers produits qui se sont formés dans la décomposition de cet alcoolate par la chaleur.

La cornue contenait du carbonate de baryte. Quant aux flacons refroidis, comme dans le cas observé pour l'éthylalcoolate de baryte, ils ne contenaient qu'une quantité insignifiante de produits empyreumatiques.

Le contenu du flacon à brome traité par la lessive de soude a fourni un bromure qui, lavé et séché sur du chlorure de calcium, a passé à la distillation en partie à 130°-132° et 141°-143°; la première portion, moins abondante que la seconde, est du bromure d'éthylène; la seconde est du bromure de propylène $C^3H^6Br^2$. L'analyse de ce produit ne laisse du reste aucun doute sur sa composition. On a trouvé les nombres suivants :

Pour le carbone et l'hydrogène.

Matière...........	0,283
Acide carbonique...	0,184
Eau..............	0,077

qui, réduits en centièmes, donnent :

Carbone	17,73
Hydrogène	3,02

Pour le brome.

Matière	0,311
Bromure d'argent...	0,573
Brome	0,244

En réduisant en centièmes, on a :

Brome	78,5

En comparant les nombres trouvés à ceux exigés par la formule $C^8H^6Br^2$, on a

	Trouvé.	Calculé.
Carbone	17,73	17,82
Hydrogène	3,02	2,97
Brome	78,5	79,2

On a soumis ensuite à l'analyse le mélange gazeux recueilli sur la cuve à eau, après s'être assuré, par le chlorure de cuivre ammoniacal, qu'il ne contenait pas d'acétylène, et par le chlorure cuivreux qu'il ne contenait pas d'oxyde de carbone.

Mélange gazeux, volume initial	5,4
Oxygène	19,4
Volume total	24,8
Après détonation	15,2
Après absorption par la potasse	11,9
Contraction	9,6
Acide carbonique formé	3,3

Ce qui donne, en effectuant les calculs :

Hydrogène	2
Gaz des marais	3,3

L'analyse du mélange gazeux, recueilli à sa sortie des vases refroidis, pour connaître la quantité de gaz absorbables par le brome, a donné les nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.
Mélange gazeux, volume initial...	26,2	26,9	26,7	26,4
Après absorption par Br........	20,1	20,5	20,4	20,2
	6,1	6,4	6,3	6,2

qui, réduits en centièmes, donnent :

	23,2	23,8	23,5	23,4

En rassemblant les résultats de ces analyses, on trouve finalement que le propylalcoolate de baryte, sous l'action de la chaleur, se transforme en éthylène et propylène, gaz des marais et hydrogène, dans les rapports de volume suivants :

Gaz absorbables par Br	23,5
Gaz des marais.................	48,2
Hydrogène.....................	28,3
	100,0

Si l'on compare ces résultats à ceux fournis par la décomposition de l'éthylalcoolate de baryte qui a donné les rapports de volume suivants :

Gaz absorbables par Br..........	46
Gaz des marais.................	27,8
Hydrogène.....................	26,2

On remarque que le volume des gaz absorbables pour le brome dans ce dernier est le double de celui fourni dans la décomposition du propylalcoolate, que le gaz des marais est sensiblement la moitié, tandis que l'hydrogène reste le même dans les deux cas.

Sans prétendre tirer encore des conséquences de ces faits, j'ai voulu en faire la remarque, car on verra, par la suite de ces recherches, que plus la molécule de l'alcool aug-

mente et plus les différences en volume de ces divers gaz s'exagèrent toujours dans le même sens.

Décomposition du propylalcoolate de chaux. — Après avoir opéré la décomposition comme dans les expériences précédentes, j'ai passé à l'examen des produits contenus dans les différents récipients.

La masse restée dans la cornue était composée de carbonate de chaux.

Dans les flacons refroidis, s'était condensé un liquide jaune, doué d'une odeur de menthe due à une très petite quantité d'huile non miscible à l'eau, tandis que l'autre partie du liquide y est miscible; on a donc là un moyen de se débarrasser de cette impureté, qui vient alors se rassembler à la surface du liquide.

Le produit brut, soumis à la distillation fractionnée, est presque tout passé entre 100° et 105°; il est resté dans le tube employé pour cette distillation quelques gouttes d'un liquide huileux brun ayant une odeur très forte de menthe.

Ce produit, soumis à l'analyse, a donné pour le carbone et l'hydrogène les nombres suivants :

Matière...........	0,226
Acide carbonique...	0,577
Eau..............	0,241

qui, réduits en centièmes, donnent :

Carbone..........	69,2
Hydrogène........	11,8

Ce qui conduit, en calculant d'après les nombres, à la formule $C^5H^{10}O$ qui est celle de la propione. En effet, en comparant les nombres fournis par l'expérience à ceux exigés par cette formule, on a :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone.............	69,2	69,7
Hydrogène............	11,8	11,6

D'un autre côté, le point d'ébullition 100°-105° du produit obtenu est sensiblement le même que 101°, celui de la propione, la petite différence que l'on remarque étant due à la petite quantité de matière obtenue, qui n'a pas permis de vérifier dans un appareil à boules.

Comme dernier caractère, je citerai la propriété que possède ce corps de se combiner, comme la propione, au bisulfite de soude.

Le contenu des flacons à brome, traité par une lessive de soude, a fourni un bromure dont les premières portions commencent à passer vers 130°, comme le bromure d'éthylène, le reste à la température de 140°-148°. J'avais trop peu de produit pour pouvoir exactement fractionner cette dernière partie, pourtant l'analyse de ce composé ne laisse aucun doute sur sa composition, qui est celle du bromure de propylène $C^3H^6Br^2$.

On a obtenu pour le carbone et l'hydrogène les nombres suivants :

Matière...........	0,301
Acide carbonique...	0,201
Eau......	0,080

qui, réduits en centièmes, donnent :

Carbone..........	18,2
Hydrogène........	2,9

Pour le brome, on a les nombres

Matière...........	0,261
Bromure d'argent...	0,478
Brome............	0,203

qui, réduits en centièmes, donnent :

Brome............	77,9

En comparant les nombres trouvés à ceux exigés par la théorie, on a :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone	18,2	17,82
Hydrogène	2,9	2,97
Brome	77,9	79,21

On a ensuite procédé à l'analyse des gaz recueillis sur la cuve à eau, après s'être assuré qu'ils ne contenaient ni acétylène, ni oxyde de carbone.

Mélange gazeux, volume initial	4,3
Oxygène	20,5
Volume total	24,8
Après détonation	17,8
Après absorption par la potasse	17,1
Contraction	7,0
Acide carbonique formé	0,7

En effectuant les calculs on trouve :

Hydrogène	3,7
Gaz des marais	0,7

L'analyse par le brome effectuée sur le mélange gazeux total dès sa sortie de la cornue, après avoir traversé seulement les flacons refroidis, a donné :

	I.	II.	III.
Mélange gazeux, volume initial	9,8	9,9	10,1
Après absorption par Br	9,2	9,3	9,4
	0,6	0,6	0,7
En réduisant les nombres en centièmes	6,12	6,06	6,9

En résumant ces résultats, on trouve que la composition en volume du gaz total, provenant de la décomposition du propylalcoolate de chaux par la chaleur, est exprimée en volume par les nombres suivants :

Gaz absorbables par le brome......	6,5
Gaz des marais..................	15
Hydrogène....................	78,5

On remarque que ces nombres sont à peu près les mêmes que ceux trouvés dans la composition du mélange gazeux provenant de la décomposition de l'éthylalcoolate de chaux.

Décomposition du butylalcoolate de baryte. — Le produit contenu dans la cornue après la décomposition totale n'était formé que de carbonate de baryte. Les flacons refroidis ne contenaient rien d'appréciable.

Le contenu de l'éprouvette à brome, traité par une lessive de soude, a fourni une certaine quantité d'un bromure qui, séché et soumis à la distillation, passait presque en totalité entre 150° et 155°; une première portion recueillie à part, et qui était du bromure d'éthylène, passait à 131°.

Le bromure de butylène passant à 150°, il n'y a pas de doute à avoir sur la nature du premier liquide, si l'on considère surtout l'analogie qui existe dans les produits obtenus dans ces décompositions.

Après s'être assuré, au moyen du chlorure cuivreux, que le mélange gazeux recueilli sur la cuve à eau ne contenait pas d'oxyde de carbone, il a été soumis à l'analyse.

Mélange gazeux, volume initial.....	$3^{cc},8$
Oxygène......................	15,8
Volume total.....	19,6
Après détonation...............	12,9
Après absorption par la potasse....	10,4
Contraction..................	6,7
CO^2 formé..................	2,5

Les calculs effectués, on trouve :

Gaz des marais.................	2,5
Hydrogène..................	1,13

La quantité de gaz absorbable par le brome, dans le mélange gazeux recueilli à la sortie de la cornue, après avoir seulement passé dans les flacons vides, a été trouvée :

Mélange gazeux, volume initial...	27,0	25,0	25,0
Après absorption par Br........	22,6	21,0	20,9
	4,4	4,0	4,1

En réduisant ce nombre en centièmes, on a :

16,3	16	16,4

En résumant ces résultats, on trouve pour la composition en volume du mélange gazeux total provenant de la décomposition par la chaleur du butylalcoolate de baryte, les nombres suivants :

Gaz absorbables par Br..........	16,5
Gaz des marais..................	57,7
Hydrogène.......................	25,8
	100,0

Décomposition du butylalcoolate de chaux. — Dans la cornue, il ne restait, après la décomposition totale, que du carbonate de chaux.

Les premiers flacons refroidis contenaient un liquide jaune qui passe incolore à une température de 145°-150°. Ce composé s'unit directement à une solution concentrée de bisulfite de soude, pour former une combinaison.

Soumis à l'analyse, ce produit a fourni les nombres suivants :

Matière	0,220
Acide carbonique...	0,601
Eau..............	0,241

qui, réduits en centièmes, donnent :

Carbone...........	74,5
Hydrogène........	12,1

En comparant ces nombres, exigés par la formule de la butyrone $C^7H^{14}O$, on a :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone	74,5	73,68
Hydrogène	12,1	12,28

qui, joints aux caractères précédemment décrits, ne laissent aucun doute sur la composition de ce corps.

Le contenu du flacon à brome, traité par la lessive de soude, n'a fourni qu'une quantité très faible d'un bromure qu'il m'a été impossible de fractionner, et par conséquent d'analyser.

L'analyse du mélange gazeux, recueilli sur la cuve à eau, a donné les résultats suivants, après s'être assuré, par le chlorure cuivreux, qu'il ne contenait pas d'oxyde de carbone :

Mélange gazeux, volume initial......	4,0
Oxygène.................... ..	20,2
Volume total.....	24,2
Après détonation................	18
Après absorption par la potasse.....	17,3
Contraction.....................	6,2
Acide carbonique.................	0,7

En effectuant les calculs, on a les quantités respectives d'hydrogène et de gaz des marais :

Hydrogène.....................	3,3
Gaz des marais..................	0,7

L'analyse, faite au point de vue des gaz absorbables par le brome, dans le mélange total recueilli à sa sortie de la cornue, a donné :

	I.	II.	III.
Mélange gazeux, volume initial...	20,4	17,5	21,2
Après absorption par Br........	19,0	16,3	19,7
	1,4	1,2	1,5

En réduisant les nombres en centièmes :

6,8	6,8	7,0

En résumant les résultats de ces analyses, on trouve pour la composition en volume du mélange gazeux provenant de la décomposition du butylalcoolate de chaux :

Gaz absorbables par Br..........	6,8
Gaz des marais................	16,2
Hydrogène....................	77,0
	100,0

Décomposition de l'amylalcoolate de baryte. — Le résidu contenu dans la cornue après décomposition totale n'était formé que de carbonate de baryte. Les flacons refroidis contenaient une certaine quantité d'un liquide très mobile qui, distillé dans un tube, a tout passé avant 40°; son odeur et son point d'ébullition font connaître la nature de ce composé, qui est de l'amylène ([1]).

J'ai, du reste, formé le bromure dans une autre opération en maintenant les premiers flacons à une température de 50°. J'ai ainsi obtenu un liquide bouillant à 175°-185°, point d'ébullition du bromure d'amylène $C^5H^{10}Br^2$.

L'analyse du mélange gazeux recueilli sur la cuve à eau a donné les nombres suivants :

Mélange gazeux, volume initial....	3,8
Oxygène.......................	19,4
Volume total........	23,2
Après détonation..............	16,2
Après absorption par KHO......	13,4
Contraction...................	7,0
Acide carbonique formé.........	2,8

En effectuant les calculs, on trouve :

Hydrogène.....................	0,95
Gaz des marais................	2,8

([1]) Je n'ai pu produire qu'une seule fois la formation d'amylène; dans tous les autres cas, il y avait dédoublement en éthylène et propylène : cela doit dépendre de circonstances spéciales difficiles à retrouver.



Pour effectuer l'analyse du mélange gazeux total au point de vue des gaz absorbables par le brome, j'ai été obligé de recueillir ces gaz sur de l'eau chauffée à 45° pour éviter la condensation de l'amylène; j'ai ainsi trouvé :

	I.	II.
Mélange gazeux, volume initial...	25,1	22,8
Après absorption par Br.........	22,1	20,1
	3,0	2,7
Ces nombres, réduits en centièmes.	11,9	11,8

En rassemblant les résultats de ces analyses, on trouve pour la composition en volume du mélange gazeux total provenant de la décomposition par la chaleur de l'amylalcoolate de baryte :

Gaz absorbés par Br...............	12
Gaz des marais....................	66
Hydrogène.........................	22

Le mode de dédoublement de cet alcoolate est bien différent de celui de l'alcool amylique libre, par la chaleur qui fournit, ainsi que l'a montré M. Wurtz ([1]), les gaz éthylène et propylène comme principaux produits.

Décomposition de l'amylalcoolate de chaux. — La cornue ne contenait, après la décomposition totale, que du carbonate de chaux.

Dans les flacons vides refroidis se trouvait une certaine quantité d'un liquide jaune passant à la distillation à une température élevée, 180°-190°. Il m'a été impossible de fractionner exactement ce produit et, par conséquent, de le débarrasser complètement de cette huile à odeur de menthe dont il était souillé. Malgré ces imperfections, ce produit a donné à l'analyse des nombres qui peuvent le faire rapprocher de la formule $C^9H^{18}O$, qui est celle de

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LI, p. 86.

la valérone; de plus le point d'ébullition est assez peu éloigné de celui de cette acétone et, comme elle, il se combine au bisulfite de soude.

Matière............	0,212
Acide carbonique...	0,577
Eau..............	0,228

Ces nombres, réduits en centièmes, donnent :

Carbone..........	74,2
Hydrogène........	11,9

En comparant ces nombres à ceux exigés par la formule $C^9H^{18}O$, on a :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone..........	74,2	75,05
Hydrogène........	11,9	12,67

Le contenu du flacon à brome, traité par une lessive de soude, n'a donné qu'une très petite quantité de bromure.

L'analyse du mélange gazeux recueilli sur la cuve à eau a fourni les nombres suivants, après s'être assuré qu'il n'y avait ni acétylène ni oxyde de carbone :

Mélange gazeux, volume initial.....	4,4
Oxygène.......................	19,7
Volume total.........	24,1
Après détonation................	17,6
Après absorption par la potasse.....	17,0

Contraction..........	6,5
CO^2 formé...........	0,6

En effectuant les calculs, on trouve les nombres

Hydrogène..........	3,75
Gaz des marais.......	0,6

La quantité des gaz absorbés par le brome dans le mélange total primitif, tel qu'il sort de la cornue, a été trouvée :

	I.	II.
Mélange gazeux, volume initial.....	12,6	15,1
Après absorption par Br	12,0	14,4
	0,6	0,7

Ces nombres, réduits en centièmes, donnent :

	4,7	4,7

En résumant ces résultats, on trouve que le mélange gazeux, provenant de la décomposition de l'amylalcoolate de chaux par la chaleur, est composé de gaz absorbables par le brome, de gaz des marais et d'hydrogène dans les rapports de volume suivants :

Gaz absorbables par le Br..........	4,7
Gaz des marais..................	14,1
Hydrogène.....................	81,2
	100,0

Décomposition du glycérylalcoolate de baryte. — La décomposition de cet alcoolate exige d'être effectuée avec de très grandes précautions, vu la violence avec laquelle elle s'opère; la production des gaz provenant de cette décomposition se fait d'une façon si brusque et si instantanée, que l'on a à redouter la rupture des appareils si l'on ne parvient à la ménager, et dans ce cas on voit la masse contenue dans la cornue devenir incandescente.

Pour obtenir un dégagement régulier, il est indispensable de mélanger le glycérylalcoolate de baryte avec une assez grande quantité d'un corps inerte, tel que le sable quartzeux ou le verre finement pulvérisé; grâce à ces précautions, on peut effectuer sans danger la décomposition de ce produit.

Dans ces conditions, on remarque que les produits ob-

tenus par l'action de la chaleur modérée sur cet alcoolate sont gazeux presque en totalité, et l'on ne trouve dans les flacons vides refroidis qu'une très petite quantité de produits liquides, dont il est impossible de tenir compte.

Le résidu que renferme la cornue après la décomposition est en totalité formé de carbonate de baryte.

Le contenu du flacon à brome, traité par la lessive de soude, a donné un bromure qui, séché et distillé, a passé presque en entier entre 141° et 145°. Ses caractères physiques, joints à son point d'ébullition, ne laissent pas de doute sur sa similitude avec le bromure de propylène $C^3H^6Br^2$.

L'analyse du mélange gazeux recueilli sur la cuve à eau a donné les nombres suivants :

Mélange gazeux, volume initial......	4,0
Oxygène........................	19,5
Volume total..........	23,5
Après détonation.................	17,4
Après absorption par la potasse.....	17,2

Contraction..........	6,1
CO^2 formé...........	0,2

En effectuant les calculs, on a :

Hydrogène..........	3,8
Gaz des marais.......	0,2

L'analyse du mélange gazeux primitif, recueilli à la sortie de la cornue, au point de vue des gaz absorbables par le brome, a donné les nombres :

	I.	II.
Mélange gazeux, volume initial.....	24,6	21,0
Après absorption par Br..........	24,2	20,7
	0,4	0,3
En réduisant en centièmes, on a :	1,6	1,4

Réunissant tous ces résultats analytiques, on trouve, pour la composition en volume du mélange gazeux total provenant de la décomposition du glycérylalcoolate de baryte les nombres suivants :

Gaz absorbables par Br.	1,5
Gaz des marais	4,9
Hydrogène	93,6
	100,0

Décomposition du glycérylalcoolate de chaux. — Cette décomposition est très intéressante au point de vue des produits liquides qu'elle fournit.

Dans ce paragraphe, je ne m'occuperai que d'indiquer le sens de la réaction, me réservant, dans le Chapitre suivant, de décrire certains de ces produits.

Quand on soumet à l'action de la chaleur le glycéryl-alcoolate de chaux, on est obligé de prendre certaines précautions pour éviter la décomposition brusque du produit, quoiqu'elle soit bien plus facile à conduire que lorsqu'il s'agit du composé barytique; en effet, pourvu que l'on modère le feu au moment où la décomposition s'opère, on peut facilement s'en rendre maître.

Pour recueillir le mieux possible les produits difficilement condensables, j'avais été obligé de modifier un peu l'appareil qui m'avait servi dans les autres expériences. Ce changement consistait simplement en l'adjonction, à la suite des flacons refroidis, de trois tubes en U, accolés l'un à l'autre et plongés dans un mélange de glace et de sel : les gaz étaient ainsi obligés de traverser une grande surface refroidie, avant de se rendre dans le flacon contenant le brome.

J'ajouterai qu'on ne saurait trop prendre de précautions quand on veut condenser des vapeurs entraînées par des gaz, et il est presque impossible d'éviter qu'il ne s'en échappe presque toujours une certaine quantité : c'est

ainsi que j'ai retrouvé, dans les flacons contenant le brome, des bromures provenant de composés dont le point d'ébullition était assez élevé pour qu'ils pussent être facilement condensables, sans même prendre des précautions si grandes pour refroidir les vases, s'il n'y eût pas eu de courant gazeux.

Ces précautions une fois prises, et si l'on est parvenu à bien ménager la décomposition, on voit distiller et se condenser régulièrement une grande quantité de liquide, eu égard au poids de l'alcoolate employé, tandis qu'il se dégage des gaz que l'on recueille sur la cuve à eau.

Si l'on passe à l'examen des divers produits provenant de ce dédoublement, on trouve que le résidu contenu dans la cornue est en totalité formé de carbonate de chaux.

On verra par la suite, lorsque je ferai l'étude spéciale des liquides recueillis dans les flacons condenseurs, qu'ils sont en grande partie formés de composés de la forme $C^nH^{2n}O$ et d'eau qui se trouve aussi comme terme de la décomposition.

Quant au mélange gazeux recueilli sur la cuve à eau, soumis à l'analyse, après s'être préalablement assuré qu'il ne contenait ni acétylène ni oxyde de carbone, il a donné les résultats suivants :

Mélange gazeux, volume initial	4,6
Oxygène	22,5
Volume total	27,1
Après détonation	20,1
Après absorption par la potasse	20,0

Contraction	7,0
CO^2 formé	0,1

En effectuant les calculs, on trouve :

Hydrogène	4,5
Gaz des marais	0,1

Comme on ne trouve dans le mélange total qu'une quantité inappréciable de gaz absorbables par le brome, on a donc pour la composition du mélange gazeux provenant de la décomposition du glycérylalcoolate de chaux :

Hydrogène.........	97,8
Gaz des marais......	2,2
	100,0

En considérant les résultats obtenus et en remarquant que les produits du dédoublement sont, en majeure partie, formés de composés en $C^nH^{2n}O$, d'eau, d'acide carbonique et d'hydrogène, on peut, par une formule, rendre compte de cette décomposition totale, en laissant de côté les actions secondaires auxquelles on doit la production des composés, tels que le gaz des marais, qui s'y trouve en très petite quantité, et certains autres que nous rencontrerons dans les produits liquides.

En admettant que la réaction se fait tantôt entre 1 ou 2 ou 3... ou n molécules de glycérine, les formules suivantes rendent bien compte des produits que l'on obtient dans ce dédoublement :

$$C^3H^8O^3 = C^2H^4O + CO^2 + 4H,$$
$$2(C^3H^8O^3) = C^4H^8O + 2CO^2 + 6H + H^2O,$$
$$3(C^3H^8O^3) = C^6H^{12}O + 3CO^2 + 8H + 2H^2O,$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots,$$
$$n(C^3H^8O^3) = C^{2n}H^{4n}O + n(CO^2) + 2(n+1)H + (n-1)H^2O.$$

Cette formule sert simplement à montrer le sens dan lequel se fait la décomposition, sans affirmer, bien entendu les proportions de chaque produit, chose toujours très difficile lorsqu'on soumet un corps aux actions pyrogénées, à cause des produits secondaires qui ne manquent jamais de se former et qui viennent troubler la netteté des résultats.

L'action de la chaleur ayant été étudiée sur chacun des nouveaux alcoolates que j'ai pu former, il est bon de grouper en un tableau les résultats obtenus, afin de montrer la loi que suit cette décomposition, lorsque l'on s'adresse aux divers alcools monoatomiques de la série grasse.

Décomposition par la chaleur des alcoolates provenant des alcools monoatomiques.

	ÉTHYLALCOOLATE de baryte.	PROPYLALCOOLATE de baryte.	BUTYLALCOOLATE de baryte.	AMYLALCOOLATE de baryte.
Gaz absorbé par Br..	46,0	23,5	16,5	12,0
Gaz des marais......	27,8	48,2	57,7	66,0
Hydrogène.........	26,2	28,3	25,8	22,0
	100,0	100,0	100,0	100,0

	ÉTHYLALCOOLATE de chaux.	PROPYLALCOOLATE de chaux.	BUTYLALCOOLATE de chaux.	AMYLALCOOLATE de chaux.
Acétones...........	"	"	"	"
Gaz absorbé par Br..	7,0	6,5	6,8	4,7
Gaz des marais......	13,6	15,0	16,2	14,1
Hydrogène.........	79,4	78,5	77,0	81,2
	100,0	100,0	100,0	100,0

Si l'on compare ces résultats, on remarque que, pour les alcoolates de chaux, la décomposition se fait en fournissant des produits semblables et toujours dans les mêmes rapports, quel que soit l'alcool dont ils dérivent.

Pour les alcoolates de baryte, il en est autrement et l'on voit que les gaz absorbables par le brome tendent à diminuer à mesure que la molécule de l'alcool dont ils dérivent est plus élevée, tandis que la quantité d'hydrogène protocarboné tend à augmenter, de façon que la somme des quantités respectives de ces deux gaz dans le volume ga-

zeux total est un nombre constant, comme on peut le remarquer ; ce qui revient à dire que, le volume d'hydrogène restant constant, les volumes de l'hydrogène protocarboné et des gaz absorbables par le brome varient en sens inverse.

On peut donc prévoir que, si l'on s'adresse aux alcoolates de baryte à molécule plus élevée, on obtiendra, comme produits du dédoublement, outre l'acide carbonique qui reste uni à la baryte, un mélange gazeux qui tendra à ne plus être composé que des deux gaz hydrogène et hydrogène protocarboné, dans les rapports de volume suivants, 26 d'hydrogène pour 74 d'hydrogène protocarboné.

SECONDE PARTIE.

ÉTUDE D'UN NOUVEL ALCOOL DE LA SÉRIE ALLYLIQUE.

Avant d'étudier cet alcool, découvert dans les produits liquides complexes provenant de la décomposition par la chaleur du glycérylalcoolate de chaux, je vais décrire ces produits, indiquer les principaux composés qui s'y rencontrent, et de cette manière pouvoir donner toutes les précautions nécessaires pour l'obtention de ce nouveau composé.

Produits liquides provenant de la décomposition par la chaleur du glycérylalcoolate de chaux. — Lorsque, après avoir totalement décomposé par la chaleur le glycérylalcoolate de chaux, on examine les produits liquides contenus dans les flacons condensateurs, on remarque deux couches bien distinctes qu'on sépare facilement par décantation ; les tubes en U placés à la suite de ces premiers flacons contiennent aussi une assez grande quantité d'un liquide très mobile et incolore.

Parmi ces composés très nombreux, il m'a été possible

d'en séparer quelques-uns à l'état de pureté et par conséquent de pouvoir les décrire.

De tous ces produits, le plus grand nombre est déjà connu et je ne les cite ici qu'à cause de leur mode d'obtention.

C'est au milieu de ces composés qu'il m'a été possible d'isoler un nouvel alcool incomplet, homologue supérieur de l'alcool allylique, nouveau terme à ajouter à cette série découverte par MM. Cahours et Hoffmann.

Les premiers flacons, comme je l'ai déjà dit, contiennent des liquides divisés en deux couches : la première en commençant par le bas est formée d'eau contenant une grande quantité de produits qui y sont miscibles ; la seconde, plus légère, comprend des produits non miscibles à l'eau et qui sont colorés en jaune.

Si l'on soumet à la distillation au bain-marie la partie aqueuse, il passe avant 100° une grande quantité de produits liquides ; on sature ensuite de carbonate de potasse sec la partie qui a résisté à cette distillation : il se rassemble alors à la surface une nouvelle couche que l'on peut séparer par décantation.

Les liquides recueillis dans les tubes en U refroidis, placés à la suite des premiers flacons, soumis à la distillation, ont passé en totalité avant 100° : c'étaient des composés qui avaient échappé à la condensation à cause du courant gazeux, mais qui étaient analogues à ceux trouvés dans l'eau du premier flacon ; ils ont donc été ajoutés à ces derniers.

Les produits légers non miscibles à l'eau qui avaient été décantés d'abord sont séchés sur du carbonate de potasse fondu (le chlorure de calcium n'ayant pu être employé à cet effet, à cause des combinaisons qu'il formait avec certains des composés faisant partie du liquide), puis soumis à la distillation.

Le fractionnement n'a pu être effectué dans ces condi-

tions, à cause des produits multiples qui se trouvent dans ce liquide.

Un moyen de séparation nous a pourtant permis d'isoler plusieurs composés à l'état de pureté parfaite et passant à température fixe.

Tous les produits liquides, sans exception, obtenus dans la décomposition par la chaleur du glycérylalcoolate de chaux ont été traités par une solution très concentrée de bisulfite de soude, pour séparer d'abord à l'état cristallisé les aldéhydes et les acétones, qui forment avec ce sel des combinaisons cristallisées insolubles dans sa solution concentrée.

Au bout d'un temps très court il s'est formé dans l'intérieur du liquide une masse de cristaux en aiguilles feutrées; cette première cristallisation, très abondante, a été recueillie sur un filtre, lavée à l'éther et conservée.

Plusieurs heures après, il s'était formé une nouvelle quantité de cristaux, qui ont été recueillis de même que les précédents, et ainsi de suite pendant plusieurs jours, jusqu'à ce que l'on ait été sûr qu'il ne s'en formait plus; on a chauffé en dernier lieu à une douce chaleur, et par refroidissement il s'est encore formé quelques cristaux qu'on a recueillis.

On a ensuite décanté la partie surnageante, qui ne s'était pas combinée, et, après avoir neutralisé le bisulfite par du carbonate de potasse, on a pu retirer encore une nouvelle couche d'un liquide qui avait aussi échappé à la combinaison, mais qui, contrairement au premier, était miscible à l'eau.

Les produits avaient été ainsi séparés en deux groupes :

1° Les composés à fonctions d'aldéhydes et d'acétones;

2° Les composés dont on ignorait la fonction.

Dans le premier groupe, on pouvait encore faire des séparations en traitant séparément les cristallisations successives qu'on avait recueillies.

En effet, les aldéhydes se combinent d'ordinaire plus facilement et plus vite que les acétones en général, qui quelquefois mettent un temps assez long à former leur combinaison cristallisée avec le bisulfite de soude, certaines mêmes ne se combinant pas. On peut donc admettre que les premières portions sont formées, en grande partie, de combinaisons avec les aldéhydes, tandis que les dernières de celles des acétones se forment avec le plus de difficulté.

Ce mode de séparation a très bien réussi, car les premières cristallisations traitées par une solution de carbonate de soude, pour régénérer, de la combinaison avec le bisulfite, l'aldéhyde ou l'acétone qui s'y trouvaient, ont donné un liquide passant avant 30° et formant avec l'ammoniaque une combinaison cristallisée d'aldéhyde ammoniaque; les gaz provenant de la décomposition du glycérylalcoolate avaient entraîné une très grande partie de ce produit, qui avait ainsi échappé à la condensation, mais que j'ai retrouvé combiné au brome contenu dans le flacon suivant.

L'analyse de ce liquide a fourni les nombres suivants :

Matière...........	0,316
Acide carbonique...	0,628
Eau	0,260

qui, réduits en centièmes et comparés à ceux exigés par la formule C^2H^4O, donnent :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone.......	54,2	54,5
Hydrogène.....	9,04	9,09
Oxygène.......	36,76	36,41
	100,00	100,00

Ces chiffres, très rapprochés, et les caractères cités plus

haut, ne laissent pas de doute sur la similitude qui existe entre le liquide et l'aldéhyde.

Les autres cristallisations ont été traitées de la même manière, c'est-à-dire que les produits primitifs, combinés au bisulfite, ont été régénérés par le carbonate de soude et soumis ensuite à la distillation fractionnée. Le fractionnement de cette partie a été très pénible et ce n'est qu'au bout de plusieurs distillations dans un appareil à trois boules de MM. Le Bel et Henninger que j'ai pu séparer quatre liquides distillant à point fixe; le reste était formé de produits supérieurs, passant graduellement de 148° à 200°, desquels je n'ai pu séparer les divers composés constituant ce mélange ; leur mode d'obtention au moyen du bisulfite de soude indique pourtant leur fonction aldéhydique ou acétonique.

Les quatre liquides obtenus par fractionnement passent aux températures suivantes :

Le premier.........	de 58° à 60°
Le deuxième........	de 100 à 103
Le troisième.......	de 123 à 125
Le quatrième.......	de 140 à 145

L'analyse du premier de ces produits, dont le point d'ébullition est situé à 58°-60°, a fourni les nombres suivants:

Matière...........	0,254
Acide carbonique. .	0,577
Eau..............	0,237

En réduisant ces nombres en centièmes et en les comparant à ceux exigés par la formule de l'acétone C^3H^6O, on remarque la concordance qui existe entre eux.

	Trouvé.	Calculé.
Carbone........	61,9	62,06
Hydrogène......	10,3	10,32
Oxygène........	27,8	27,62
	100,0	100,00

De plus, ce composé se combine au bisulfite de soude de même que l'acétone, et sous l'influence des agents oxydants (bichromate de potasse et acide sulfurique étendus) se transforme comme elle en acide formique et acide acétique.

Le deuxième produit, dont le point d'ébullition est situé à 100°-103°, soumis à l'analyse, a donné les nombres suivants :

Matière	0,231
Acide carbonique	0,588
Eau	0,247

En réduisant en centièmes et calculant la formule d'après ces nombres, on trouve qu'elle correspond à $C^5H^{10}O$, qui est l'acétone propionique ou propione.

	Trouvé.	Calculé.
Carbone	69,4	69,7
Hydrogène	11,8	11,6
Oxygène	18,8	18,7
	100,0	100,0

On peut assimiler ce produit à cet acétone bouillant à 101°, en considérant les propriétés semblables dont jouissent ces deux corps de s'unir au bisulfite de soude et de donner, sous l'influence des agents oxydants, de l'acide acétique et de l'acide propionique.

Le troisième liquide, distillant à 123°-125°, a donné à l'analyse les nombres suivants :

Matière	0,311
Acide carbonique	0,817
Eau	0,336

nombres qui, réduits en centièmes, assignent à ce composé la formule $C^6H^{12}O$.

	Trouvé.	Calculé.
Carbone	71,6	72,0
Hydrogène	11,9	12,0
Oxygène	16,5	16,0
	100,0	100,0

De plus, ses caractères et son point d'ébullition le rendent en tout semblable à ce composé acétonique, qui bout à 122°-124°.

Il ne m'a pas été possible de purifier suffisamment le quatrième liquide, bouillant à 140°-145°, pour que les résultats de plusieurs analyses fussent bien concordants, mais l'on peut assurer, malgré cela, par les caractères de ce produit et son point d'ébullition, que ce n'est autre chose que de la butyrone, acétone qui bout à 144°.

On voit, d'après l'étude de ces composés, en y joignant les produits supérieurs qui n'ont pu être séparés par fractionnement, mais qui s'étaient combinés au bisulfite de soude, qu'ils sont tous compris dans la formule $C^nH^{2n}O$, et à fonctions aldéhydique ou acétonique; le mode de séparation caractéristique à ces composés ne laissait d'avance aucun doute à cet égard.

Nous allons maintenant passer à l'étude des liquides non miscibles à l'eau, qui n'ont pas formé avec le bisulfite de soude de combinaisons cristallisées.

Ces composés, séchés sur du carbonate de potasse, ont été soumis à la distillation et, après plusieurs fractionnements, on a pu isoler deux liquides dont l'un bouillant à 130°-132° et l'autre à 205°-210°. Le premier soumis à l'analyse a donné les nombres suivants :

Matière	0,242
Acide carbonique ...	0,649
Eau	0,222

qui, réduits en centièmes, donnent :

Carbone	73,14
Hydrogène	10,18
Oxygène	16,68
	100,00

Ces nombres assignent à ce composé la formule $C^6H^{10}O$ de l'oxyde de mésityle, qui bout à 131° et que M. Fittig a obtenu par l'action de la chaux vive sur l'acétone (1); j'ajouterai que les caractères physiques de ces deux corps sont absolument les mêmes, ce qui ne laisse pas de doute sur leur similitude.

Le deuxième liquide, bouillant à 205°-210°, a donné à l'analyse des nombres conduisant à la formule $C^9H^{14}O$ de la phorone et jouissant des mêmes propriétés que cette dernière.

Il n'est pas étonnant d'avoir trouvé ce dernier corps qui accompagne l'oxyde de mésityle dans les produits de la décomposition de l'acétone combinée à la chaux.

Ces deux composés peuvent être considérés, dans l'action de la chaleur sur le *glycérylalcoolate de chaux,* comme des produits secondaires, provenant de la décomposition ultérieure de l'acétone formée.

Il reste enfin à examiner les produits qui, miscibles à l'eau, ne s'étaient pas combinés avec le bisulfite de soude.

Parmi ces composés, une grande partie distille avant 100°, et il est facile d'en séparer deux portions passant à points fixes, la première à 66°-68°, la deuxième à 78°-79°.

En soumettant la première partie à l'analyse, les nombres trouvés assignent à ce corps la formule CH^4O de l'alcool méthylique, son point d'ébullition et ses caractères ne laissant aucun doute à cet égard.

Oxydé par le bichromate de potasse et l'acide sulfu-

(1) *Annalen der Chemie und Pharm.,* t. CX, p. 32.

rique étendu, il donne de l'acide formique ; de plus on a formé son éther oxalique, facilement reconnaissable.

La deuxième partie passant à 78°-79°, soumise à l'analyse, a fourni les nombres correspondant à la formule C^2H^6O de l'alcool ordinaire.

Ce composé a été facilement défini par ses caractères particuliers.

Il est intéressant de retrouver ici, en partant de la glycérine, les deux premiers alcools monoatomiques de la série grasse.

J'ajouterai que, dans un travail récent, M. A. Fernbach [1] a trouvé ces deux alcools dans les produits de la décomposition de la glycérine par la soude.

Les derniers produits restants ont été soumis à la distillation ; pendant qu'il passe une certaine quantité de liquides qu'il est impossible de fractionner, le thermomètre monte progressivement jusqu'à ce qu'il ait atteint la température de 137°, où il reste fixe pendant un certain temps ; il reprend ensuite sa marche ascendante jusqu'à un nouveau point fixe situé à 170°-175° ; il continue enfin à monter sans arrêt jusqu'à 220° environ.

Le liquide distillant à 137° ne jouissant pas des propriétés générales aux aldéhydes ou aux acétones, j'ai cherché à en établir sa fonction, que j'ai trouvée être alcoolique.

C'est cet alcool nouveau que je vais décrire.

Description d'un nouvel alcool incomplet $C^6H^{12}O$. — Après avoir rectifié plusieurs fois sur du carbonate de potasse fondu le liquide cité plus haut et avoir recueilli les portions passant exactement à 137°, on l'a soumis à l'analyse :

	I.	II.
Matière	0,251	0,301
Acide carbonique	0,663	0,794
Eau	0,275	0,329

(1) *Bulletin de la Soc. chim.*, t. II, p. 146 ; 1880.

En réduisant ces nombres en centièmes, et calculant la formule correspondante, on trouve $C^6H^{12}O$.

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé.
Carbone	72,0	71,9	72
Hydrogène	12,1	12,1	12
Oxygène	15,9	16,0	16
	100,0	100,0	100,0

Propriétés physiques. — Liquide très mobile, incolore, mais prenant avec le temps une légère coloration jaune, d'une odeur vive et pénétrante, rappelant à la fois celle de l'alcool allylique et de la menthe poivrée; sa saveur est brûlante. Il brûle à l'air avec une flamme éclairante. Il est miscible dans 15 parties d'eau à la température de 10°, soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. Il bout à la température de 137° à la pression de 765. Sa densité a été trouvée 0,891 à la température de 10° centigrades.

Densité de vapeurs. — Déterminée par la méthode de M. Dumas; on a trouvé :

V, capacité du ballon en centimètres cubes	230
H, pression barométrique au moment de l'expérience	764°
t, température des pesées	12°
T, température de la vapeur	190°
P, l'excès de poids du ballon rempli de vapeur...	0,323
p, poids de l'air sec contenu dans le ballon, donné par la formule $\frac{V(1+Kt)\,0^0,0012932.H}{(1+0^0,00367.t)\,760}$	0,28635
K, poids d'un volume d'air égal à celui de la vapeur dans les mêmes circonstances, donné par la formule $\frac{V(1+KT)\,0,0012932.H}{(1+0,00367)T.\,760}$	0,176686
P + p, poids de la vapeur seule	0,60935

On a enfin pour la densité :

$$\frac{P+p}{K} = d_v \ldots\ldots\ldots \quad 3{,}44$$

La théorie exigerait... 3,46

Propriétés chimiques. — Soumis à l'action de l'hydrogène naissant, fourni par l'amalgame de sodium, il ne subit pas de modifications, même au bout d'un temps très long.

Action du sodium. — Ce métal s'unit directement à cet alcool, avec dégagement d'hydrogène, pour former une combinaison qui se présente sous l'aspect d'une masse jaune transparente et gélatineuse. La réaction s'opère tranquillement à froid, mais à chaud elle est trop vive pour pouvoir être ménagée et se produit en donnant lieu à une petite explosion qui projette la matière.

Soumis à l'analyse, ce composé a donné les résultats suivants (1) :

Pour le carbone et l'hydrogène.

Matière...........	0,351
Acide carbonique...	0,755
Eau..............	0,289

Pour le sodium.

Matière...........	0,601
Sulfate de soude....	0,359

En réduisant ces nombres en centièmes, on trouve pour le carbone, l'hydrogène et le sodium :

(1) Avant d'effectuer l'analyse de ce composé, il faut prendre de grandes précautions pour le débarrasser de l'excès d'alcool non combiné qu'il contient. Il arrive un moment où le sodium ne réagit plus, se trouvant pris dans le produit gélatineux déjà formé. Pour obtenir ce corps suffisamment pur pour être soumis à l'analyse, il est utile de l'étendre sur une brique en terre dégourdie : l'alcool est absorbé et il reste à l'état d'une gelée dure que l'on sèche encore dans le vide.

	Trouvé.	Calculé.
Carbone	58,66	59,00
Hydrogène	9,14	9,01
Sodium.......	19,18	18,83
Oxygène	13,02	13,16
	100,00	100,00

Ces chiffres assignent à ce composé la formule $C^6H^{11}NaO$.

Ce corps, soumis à la distillation, se décompose en donnant un produit huileux d'une odeur très aromatique et brunissant rapidement à l'air.

Action de potassium. — Ce métal forme, dans les mêmes conditions que les précédents, un composé $C^6H^{11}KO$ en tout semblable au composé sodé étudié plus haut; comme lui, il se présente sous la forme d'un produit jaune gélatineux.

Action du chlore. — Lorsqu'on fait passer un courant de chlore sec dans l'alcool suffisamment refroidi pour éviter un trop grand échauffement, on voit le gaz très rapidement absorbé sans qu'il y ait les moindres traces d'acide chlorhydrique formé; si l'on arrête l'opération au moment où l'on voit apparaître les premières vapeurs de ce gaz, on obtient un produit correspondant à la formule $C^6H^{12}O,Cl^2$, établie par les analyses suivantes; on a :

Pour le carbone et l'hydrogène.

Matière	0,320
Acide carbonique...	0,491
Eau..............	0,203

Pour le chlore.

Matière...........	0,522
Chlorure d'argent...	0,867

En réduisant les nombres en centièmes et en les comparant à ceux exigés par la formule citée plus haut, on a :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone........	41,84	42,10
Hydrogène	7,15	7,02
Chlore.........	41,05	41,50
Oxygène.......	9,96	9,38
	100,00	100,00

Liquide huileux, presque incolore quand il vient d'être distillé, mais devenant un peu brun avec le temps, son odeur est pénétrante, il brûle à l'air avec une flamme éclairante bordée de vert; très peu miscible à l'eau, il est soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. Son point d'ébullition est situé entre 205° et 210°. Sa densité a été trouvée 1,4 à 12° C.

Ce composé une fois formé, si l'on continue l'action du chlore, on voit se dégager abondamment de l'acide chlorhydrique, et il se forme des produits substitués multiples, qu'il ne m'a pas été possible de séparer par fractionnement.

Soumis à l'action d'une solution concentrée de potasse en tubes scellés, à la température de 100° pendant douze heures, ce composé chloré cède une molécule d'acide chlorhydrique pour donner le corps $C^6H^{11}OCl$.

C'est un liquide bouillant à 185°-187°, d'une odeur très agréable, brûlant à l'air avec une flamme éclairante bordée de vert, plus lourd que l'eau à laquelle il n'est presque pas miscible, mais il est soluble en grandes proportions dans l'alcool et l'éther.

L'acide sulfurique attaque violemment ce corps sans qu'il paraisse se dégager la moindre trace d'acide chlorhydrique.

Action du brome. — Dans l'alcool parfaitement refroidi, on laisse tomber petit à petit du brome qui se combine avec énergie; on cesse d'en ajouter dès que l'on s'aperçoit de la formation des moindres traces d'acide bromhydrique;

on a alors le produit d'addition donné par la formule $C^6H^{12}O, Br^2$, établie par les analyses suivantes,

Pour le carbone et l'hydrogène.

Matière.............	0,253
Acide carbonique....	0,255
Eau.................	0,100

nombres qui, réduits en centièmes, donnent pour le carbone 27,48 et pour l'hydrogène 4,39.

Dosage du brome.

Matière.............	0,410
Bromure d'argent....	0,601

En réduisant en centièmes, on a pour le brome 62,37.

Si l'on compare ces nombres à ceux exigés par la théorie, on voit qu'ils correspondent à la formule précédemment indiquée.

	Trouvé.	Calculé.
Carbone........	27,48	27,68
Hydrogène.....	4,39	4,61
Brome.........	62,37	61,50
Oxygène.......	5,76	6,21

Le composé correspondant à cette formule $C^6H^{12}OBr^2$ est un liquide huileux, d'une odeur vive et repoussante, incolore quand il vient d'être préparé, mais brunissant rapidement à la lumière après un certain temps. Plus lourd que l'eau, dans laquelle il est insoluble, il est au contraire très soluble dans l'alcool et l'éther. Son point d'ébullition est fixé à 252°-255° et sa densité à 1,99 à 15° C.

Traité par la potasse à 100° en tube scellé, il se comporte comme le chlorure et abandonne une molécule d'acide bromhydrique pour fournir le composé $C^6H^{11}OBr$.

ÉTHERS DE L'ALCOOL $C^6H^{12}O$.

Éther chlorhydrique ($C^6H^{11}Cl$). — Pour préparer cet éther le meilleur moyen est de faire tomber goutte à goutte, dans du trichlorure de phosphore préalablement refroidi, l'alcool dont on doit ajouter un léger excès afin d'être sûr que la réaction est complète, car sans cela, les points d'ébullition du trichlorure et de l'éther étant très voisins, on ne pourrait que difficilement le séparer par fractionnement.

L'analyse élémentaire a fourni pour ce corps des nombres qui lui assignent la formule $C^6H^{11}Cl$.

Pour le carbone et l'hydrogène.

Matière	0,201
Acide carbonique	0,513
Eau	0,170

Pour le chlore.

Matière	0,323
Chlorure d'argent	0,385

En réduisant ces nombres en centièmes, on voit, en les comparant, qu'ils correspondent à ceux calculés par la formule précédemment donnée.

	Trouvé.	Calculé.
Carbone	60,96	60,76
Hydrogène	9,40	9,28
Chlore	29,40	29,96
	99,76	100,00

Le chlorure est un liquide incolore, huileux, plus léger que l'eau, d'une saveur brûlante; son odeur est éthérée et pénétrante sentie en grande quantité, mais très agréable lorsqu'une petite quantité de ce liquide est diluée dans de l'eau. Il bout à 70°-71°. Presque totalement insoluble dans

l'eau, il est soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther.

Éther bromhydrique ($C^6H^{11}Br$). — Pour préparer cet éther on mélange dans une cornue du bromure de potassium finement pulvérisé et l'alcool, on laisse ensuite tomber goutte à goutte de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau; on maintient le mélange à une douce chaleur pendant quelques heures et on distille.

Le produit, séché sur le chlorure de calcium et rectifié, a été soumis à l'analyse, qui a fourni les nombres suivants:

Pour le carbone et l'hydrogène.

Matière......	0,313
Acide carbonique.........	0,504
Eau....................	0,181

Pour le brome.

Matière.................	0,355
Bromure d'argent.........	0,319

En réduisant ces nombres en centièmes et en les comparant aux nombres théoriques, on voit qu'ils correspondent à la formule indiquée $C^6H^{11}Br$.

	Trouvé.	Calculé.
Carbone...	43,91	44,17
Hydrogène.....	6,43	6,75
Brome	50,22	49,08

C'est un liquide incolore, mais brunissant avec le temps, plus lourd que l'eau, d'une odeur piquante; presque complètement insoluble dans l'eau, il est soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther; il bout à 99°-100°; sa densité a été trouvée 1,35 à 12°.

Comme l'iodure que je vais décrire, il fait facilement la double décomposition avec les sels d'argent.

Éther iodhydrique ($C^6H^{11}I$). — Cet éther s'obtient facilement au moyen de l'iodure de phosphore PhI^3.

On place ce composé dans une cornue dont la tubulure est munie d'un entonnoir à robinet au moyen duquel on fait tomber goutte à goutte l'alcool, en évitant d'en laisser couler une trop grande quantité à la fois, car la réaction est vive et doit être ménagée ; en distillant, on obtient l'éther $C^5H^{11}I$, d'après la réaction

$$3(C^6H^{12}O) + PhI^3 = 3C^6H^{11}I + PhO^3H^3.$$

L'analyse élémentaire de ce composé a donné les résultats suivants :

Pour le carbone et l'hydrogène.

	I.	II.
Matière..........	0,208	0,282
Acide carbonique..	0,260	0,354
Eau.............	0,098	0,138

Dosage de l'iode.

Matière..................	0,831
Iodure d'argent.........	0,921
Iode....................	0,496

En réduisant ces nombres en centièmes, on voit qu'ils correspondent à la formule calculée $C^6H^{11}I$.

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
Carbone............	34,1	34,2	34,31
Hydrogène..........	5,2	5,4	5,24
Iode...............	59,7	»	60,45

Cet éther se présente sous la forme d'un liquide très mobile, incolore lorsqu'il vient d'être distillé, mais brunissant assez rapidement sous l'action de la lumière. Non miscible à l'eau, il est soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther ; son odeur est piquante et nauséabonde ; il bout à la température de 130°-132°. Sa densité a été trouvée 1,92 à 10° C.

Cet éther, comme on le verra dans la suite de ce travail, jouit de la propriété de faire facilement la double décomposition, et par cela même est très commode pour effectuer la formation des autres éthers.

Il m'a été, jusqu'ici, impossible d'obtenir à l'état de pureté le tribromure $C^6H^{11}BrBr^2$, le trichlorure $C^6H^{11}ClCl^2$, le triiodure $C^6H^{11}I, I^2$, correspondant aux composés semblables dérivant de l'alcool allylique, et, quoique je sois assuré de l'existence de ces corps, je n'en ai eu que de trop faibles quantités pour pouvoir les décrire.

Par un moyen très simple j'ai pu obtenir très facilement le chlorobibromure $C^6H^{11}ClBr^2$.

On dissout l'éther chlorhydrique $C^6H^{11}Cl$ dans du perchlorure de carbone et on ajoute par petites portions du brome jusqu'à ce qu'il ne soit plus absorbé, ce dont on est averti par la coloration persistante du liquide.

C'est un liquide très huileux, brunissant à l'air, ne se solidifiant pas encore dans un mélange de glace et de sel, d'une odeur vive et pénétrante; il bout à 218°-220°. Il est plus lourd que l'eau, dans laquelle il est presque complètement insoluble, tandis qu'il est soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther.

Éther sulfhydrique $(C^6H^{11})^2S$. — On obtient cet éther en faisant tomber goutte à goutte l'iodure ($C^6H^{11}I$) dans une dissolution alcoolique très concentrée de monosulfure de potassium; on recueille le sulfure formé soit par distillation, soit en ajoutant à la solution alcoolique une grande quantité d'eau; il se sépare alors en une huile qui vient nager à la surface. L'analyse de ce liquide séché et rectifié a donné les résultats suivants :

Pour le carbone et l'hydrogène.

Matière	0,227
Acide carbonique	0,600
Eau	0,229

Pour le dosage du soufre.

Matière..................	0,511
Sulfate de baryte.........	0,607

En réduisant ces nombres en centièmes et en les comparant à ceux exigés par la formule $C^{12}H^{22}S$, on a :

	Calculé.	Trouvé.
Carbone.........	72,72	72,1
Hydrogène.......	11,11	11,2
Soufre...........	16,17	16,9

C'est un liquide huileux, plus léger que l'eau, d'une odeur repoussante et nauséabonde, incolore quand il vient d'être distillé, mais jaunissant un peu avec le temps; son point d'ébullition est situé entre 168° et 170°. Il est très peu soluble dans l'eau, mais très soluble dans l'alcool et l'éther.

L'acide sulfurique concentré le colore en rouge marron, mais le sulfure n'est nullement attaqué et il se sépare de nouveau par adjonction d'une grande quantité d'eau.

Cet éther sulfhydrique ne précipite pas les solutions aqueuses ou alcooliques d'acétate de plomb.

Éther acétique $C^6H^{11}C^2H^3O^2$. — En faisant réagir avec précaution l'iodure ($C^6H^{11}I$) sur l'acétate d'argent, on obtient par distillation un liquide passant entre 140° et 150°. Après plusieurs rectifications et en prenant les portions du liquide passant à 144°-145°, on a l'éther correspondant à la formule $C^8H^{14}O^2$.

On peut encore obtenir cet éther en faisant agir directement sur l'alcool le chlorure d'acétyle : seulement cette méthode donne des résultats moins bons que la précédente, à cause de certains produits qui se forment en même temps et qui sont dus à l'action ultérieure de l'acide chlorhydrique mis en liberté par la réaction.

L'analyse de ce produit a donné les nombres suivants :

	I.	II.
Matière	0,222	0,230
Acide carbonique	0,547	0,567
Eau	0,199	0,203

En réduisant ces nombres en centièmes, on voit, en les comparant à ceux indiqués par la théorie, qu'ils correspondent à la formule écrite précédemment.

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
Carbone	67,20	67,30	67,60
Hydrogène	9,95	9,79	9,85
Oxygène	22,85	22,91	22,55
	100,00	100,00	100,00

C'est un liquide incolore, plus léger que l'eau, doué d'une odeur éthérée agréable; il bout à 145°; miscible en très petite quantité à l'eau, il est infiniment soluble dans l'alcool et l'éther.

Éther benzoïque $C^6H^{11}C^7H^5O^2$. — On prépare cet éther en faisant agir l'éther iodhydrique $C^6H^{11}I$ sur le benzoate d'argent. Par distillation, on obtient une huile jaune qui ne tarde pas, par le refroidissement, à se prendre en une masse de petits cristaux prismatiques jaunes qui finissent par brunir un peu avec le temps.

On peut aussi obtenir cet éther au moyen du chlorure de benzoyle et de l'alcool.

Soumis à l'analyse, ce composé a fourni les nombres suivants :

Matière	0,211
Acide carbonique	0,590
Eau	0,148

En réduisant ces nombres en centièmes, on voit qu'ils

correspondent à ceux exigés par la théorie, pour la formule $C^{18}H^{16}O^{2}$.

	Trouvé.	Calculé.
Carbone	76,2	76,47
Hydrogène	7,7	7,84
Oxygène	16,1	15,69
	100,0	100,00

Cet éther se présente sous la forme de cristaux prismatiques jaunes, insolubles dans l'eau, mais très solubles dans l'alcool et l'éther, d'une odeur agréable rappelant celle des éthers benzoïques de la série grasse. Son point de fusion est situé à 105°; il bout à 275°-280°.

Éther proprement dit [$(C^{6}H^{11})^{2}O$]. — On obtient facilement cet éther en faisant réagir l'éther iodhydrique ($C^{6}H^{11}I$) sur l'oxyde de mercure. On peut encore le préparer en chauffant en tubes scellés, à la température de 100°, pendant une heure environ, un mélange de l'éther iodhydrique et du composé sodé $C^{6}H^{11}NaO$. Il se forme de l'iodure de sodium et l'éther $(C^{6}H^{11})^{2}O$.

Les nombres obtenus par l'analyse de ce composé sont les suivants :

Matière	0,303
Acide carbonique	0,819
Eau	0,334

En réduisant ces chiffres en centièmes, on voit, en les comparant à ceux exigés par la théorie, qu'ils correspondent à la formule de l'éther $C^{12}H^{22}O$.

	Trouvé.	Calculé.
Carbone	78,21	78,78
Hydrogène	12,23	12,08
Oxygène	9,56	9,14
	100,00	100,00

C'est un liquide presque incolore, devenant un peu jaune

avec le temps, très mobile, plus léger que l'eau, à laquelle il n'est pas miscible; soluble, au contraire, dans l'alcool et l'éther, d'une odeur pénétrante, se rapprochant de celle du raifort, brûlant à l'air avec une flamme éclairante. Il bout à 116°-118°.

Acide sulfoconjugué. — Lorsqu'on fait agir l'alcool $C^6H^{12}O$ sur l'acide sulfurique, il s'y dissout en donnant une coloration rouge pourpre.

Au bout de quarante-huit heures environ, si l'on a eu soin de maintenir le mélange à une douce chaleur, la combinaison est effectuée, et, traité par l'eau, il s'y dissout en totalité.

On neutralise la liqueur par le carbonate de baryte, et, après ébullition, on obtient par filtration un sel de baryte soluble dans l'eau, qui correspond à la formule

$$(C^6H^{11}SO^4)^2Ba.$$

Ce sel, d'une coloration jaune rougeâtre, est très soluble dans l'eau bouillante, d'où il se dépose par refroidissement lorsque la solution est suffisamment concentrée en feuillets mats d'une cristallisation confuse.

Produits d'oxydation. — En traitant l'alcool dans un réfrigérant à reflux, par un mélange de 3 parties de bichromate de potasse, 4 parties d'eau et 1 partie d'acide sulfurique, on remarque, au bout d'un certain temps, une odeur d'acroléïne; mais la production de cette aldéhyde doit être en très faible proportion, car il ne m'a pas été possible d'en isoler les plus légères traces.

Quand on arrête la réaction, on voit surnager à la surface du liquide une très petite quantité d'une huile plus légère que l'eau, douée d'une odeur aromatique agréable.

Vu la faible production de ce composé dans l'oxydation de l'alcool, il ne m'a pas été possible d'en effectuer l'analyse, mais j'ai pu faire avec ce corps quelques réactions caractéristiques qui lui assignent la fonction aldéhydique; par

exemple, j'ai formé la combinaison cristallisée avec le bisulfite de soude.

Le composé le plus important qui se forme par l'oxydation de l'alcool est un acide que l'on peut facilement séparer, grâce à son entraînement par l'eau à l'ébullition.

L'analyse de ce produit a donné les nombres suivants :

Matière...........	0,229
Acide carbonique...	0,524
Eau........... ...	0,180

En réduisant ces nombres en centièmes, on voit qu'ils correspondent presque théoriquement à la formule $C^6H^{10}O^2$:

	Trouvé.	Calculé.
Carbone...........	62,44	62,60
Hydrogène.........	8,73	8,69
Oxygène....	28,83	28,71
	100,00	100,00

Cet acide se présente sous la forme d'un liquide incolore doué d'une odeur semblable à celle de l'acide butyrique, formant des sels incristallisables, très solubles dans l'eau pour la plupart.

Le sel de baryte est transparent et gommeux ; on n'a jamais pu l'obtenir cristallisé.

Les sels de potasse et de soude ne précipitent pas les solutions métalliques étendues, mais produisent un précipité dans les solutions un peu concentrées des sels d'argent et de plomb.

Traité par la potasse en fusion, cet acide se dédouble en acide acétique et acide butyrique ; ce caractère range cet acide dans la série acrylique. De plus, l'analogie des réactions et ses caractères physiques font voir qu'il n'est autre que l'acide pyrotérébique $C^6H^{10}O^2$.

Je ferai remarquer, en terminant, combien les composés provenant de l'action de la chaleur sur le *glycérylalcoolate de chaux* sont nombreux et intéressants.

En effet, outre cet alcool incomplet que je viens de décrire, on y rencontre toute la série des corps obtenus par la distillation sèche des sels des acides gras; de plus, la phorone obtenue par M. Fremy dans l'action de la chaux sur le glucose, ainsi que dans la distillation sèche du camphorate de calcium, et enfin outre l'oxyde de mésityle qui accompagne souvent la phorone, on trouve dans les produits de cette décomposition les alcools saturés de la série grasse, tels que l'alcool méthylique et l'alcool éthylique.

RÉSUMÉ.

Dans ce travail, j'ai étudié le mode de formation des alcoolates de baryte et de chaux.

J'ai indiqué une méthode générale de préparation qui m'a permis d'en obtenir un grand nombre.

J'ai étudié ensuite l'action de la chaleur sur ces combinaisons et montré la loi que suivent ces décompositions.

J'ai enfin décrit un nouvel alcool incomplet, homologue supérieur de l'alcool allylique, que j'ai pu séparer des produits multiples fournis par la décomposition du *glycéryl-alcoolate de chaux* par la chaleur.

SUR LE TRANSPORT ELECTRIQUE DE L'ENERGIE;

PAR M. MAURICE LÉVY.

1. *But de l'opération du transport de l'énergie.* — Le but de l'opération est celui-ci :

On dispose en un certain lieu A d'une source permanente d'énergie sous forme quelconque (travail mécanique, chimique ou calorifique); on voudrait l'utiliser sous la même forme ou sous une forme différente, en un autre lieu B placé à une distance quelconque de A.

2. *Equations fondamentales du problème.* — Supposons d'abord les deux points A et B reliés par un circuit simple ou unifilaire.

On placera, au point A, un appareil [1] propre à produire un courant en consommant l'énergie dont on dispose. Ce sera une machine magnéto ou dynamo-électrique si l'énergie dont on dispose est mécanique, une pile si l'énergie est chimique, etc.

En B, on placera, au contraire, un appareil propre à recevoir le courant et à en transformer l'énergie, de manière à lui donner la forme que l'on désire obtenir. Ce sera un moteur électrique, un appareil à galvanoplastie, des appareils à lumière, etc., suivant la nature de l'énergie qu'il s'agit de produire.

Soit T_m le travail fourni, par seconde, à l'appareil générateur du courant, et que nous appellerons *travail moteur;* soit T_u le travail produit par seconde par l'appareil récepteur et que nous appellerons le *travail utile.*

Par cela seul que l'appareil A reçoit de l'énergie, il devient le siège d'une force électromotrice telle, qu'elle reproduise exactement dans le circuit la quantité d'énergie reçue du dehors par l'appareil. Or, d'après la loi de Joule, si l'on désigne par E cette force électromotrice et par I l'intensité du courant, supposé constant, qu'elle fera naître, son travail par seconde sera EI; tel est donc aussi le travail moteur reçu par l'appareil A; d'où la relation

$$T_m = EI. \tag{1}$$

L'appareil B, par cela seul qu'il produit un travail extérieur T_u, devient le siège d'une force électromotrice E', dirigée de façon à diminuer l'énergie du circuit de tout le

---

(1) Rien n'est changé dans ce qui suit s'il y a plusieurs appareils de même nature ou de natures différentes. Nous en supposons un, pour abréger le langage.

travail produit au dehors. Il faut donc que cette force soit dirigée en sens contraire du courant. La quantité d'énergie qu'elle enlèvera au circuit sera E'I; tel sera donc aussi le travail produit par l'appareil et on aura

$$(2) \qquad T_u = E'I.$$

D'ailleurs, le régime permanent étant supposé établi, le théorème des forces vives nous apprend que le travail moteur se compose du travail utile plus le travail perdu à échauffer le circuit. Or, si S est la résistance totale du circuit, se composant de la somme des résistances des appareils générateur et récepteur et du circuit extérieur, ce dernier travail est, d'après la loi de Joule, SI^2. Donc

$$(3) \qquad T_m - T_u = SI^2.$$

Les trois équations très simples (1), (2), (3) sont les seules dont nous aurons besoin. Elles permettent, comme nous l'avons déjà montré dans nos Communications présentées aux séances des 7, 14 et 21 novembre 1881 de l'Académie des Sciences, d'étudier toutes les circonstances importantes du problème du transport de l'énergie, *quelle que soit la forme de l'énergie* et *quelle que soit la nature des appareils ou machines employés pour réaliser l'opération.*

Elles ne contiennent, en effet, en tout, que six quantités, à savoir :

$$T_m, \quad T_u,$$
$$E, \quad E',$$
$$I, \quad S,$$

Si donc on en connaît trois, on pourra trouver les trois autres.

Supposons qu'on se donne la résistance S du circuit, le travail utile T_u qu'on désire obtenir et enfin la force électromotrice E de la machine génératrice qu'on emploie. Les trois inconnues sont alors : 1° le travail moteur T_m qu'il faut

dépenser, ou, si l'on veut, le rapport $\frac{T_u}{T_m}$ du travail obtenu en B au travail dépensé en A, c'est-à-dire le rendement; 2° l'intensité I du courant; 3° la force électromotrice E, qui naîtra en B.

La résolution des équations donne facilement

$$(4)\quad \left\{\begin{aligned} I &= \frac{E \pm \sqrt{E^2 - 4ST_u}}{2S}, \\ E' &= \frac{E \mp \sqrt{E^2 - 4ST_u}}{2}, \\ \frac{T_u}{T_m} &= \frac{1}{2} \mp \sqrt{1 - \frac{4ST_u}{E^2}}. \end{aligned}\right.$$

3. *Conditions de possibilité de l'opération.* — Pour que l'opération soit possible, c'est-à-dire pour que le courant puisse exister, il faut que I soit réel, ce qui exige que

$$S < \frac{E^2}{4T_u}.$$

Ainsi la plus grande résistance S à travers laquelle on peut transmettre une quantité donnée d'énergie T_u moyennant des machines de force électromotrice E est

$$S = \frac{E^2}{4T_u}.$$

Elle croît comme le carré de la force électromotrice des machines électriques employées; mais cette force électromotrice elle-même ne peut pas croître indéfiniment, parce qu'au delà d'une certaine limite on ne pourrait plus isoler le circuit. Soit E_0 cette limite.

La valeur maxima correspondante de S est

$$S = \frac{E_0^2}{4T_u}.$$

De là cette conclusion : *il existe, pour la résistance à*

travers laquelle on peut transmettre une quantité donnée T_u *d'énergie, une limite qu'on ne peut pas franchir, quelque grande que soit la force mécanique dont on dispose, quelque puissantes que soient les machines électriques mises en œuvre.*

Passé cette limite, la puissance des machines produit, non pas un courant, ni, par suite, le fonctionnement des appareils récepteurs, mais uniquement des décharges disruptives, exactement comme il existe pour la puissance de traction d'une locomotive une limite qui ne dépend que de son poids et non de la puissance de la machine à vapeur qu'elle porte et passé laquelle la force de la vapeur ne produit que le *patinage* des roues et non la marche du convoi.

Supposons donc qu'on adopte, pour la force électromotrice des machines qui engendrent le courant, une valeur E plus petite ou au plus égale à E_0. Alors l'opération sera possible, pourvu que

$$S < \frac{E^2}{4T_u} \quad \text{ou} \quad S = \frac{E^2}{4T_u}.$$

Si l'on prend $S = \frac{E^2}{4T_u}$, les équations ci-dessus donnent

$$I = \frac{E}{2S},$$

et pour le rendement

$$\frac{T_u}{T_m} = \frac{1}{2}.$$

Si l'on prend $S < \frac{E^2}{4T_u}$, alors on a deux solutions, réaliables l'une et l'autre. Si l'on réalise celle qui répond au signe supérieur, on a

$$I > \frac{E}{2S},$$

et pour le rendement

$$\frac{T_u}{T_m} < \frac{1}{2}.$$

Si l'on réalise la solution fournie par les signes inférieurs, il faut renverser ces inégalités. Donc, suivant qu'on réalisera la première ou la seconde, on aura un fort courant avec un faible rendement, ou l'inverse.

Dans ce qui va suivre, c'est au point de vue du meilleur rendement que nous nous placerons; nous prendrons donc la seconde solution, soit

$$(5)\qquad \begin{cases} I = \dfrac{E - \sqrt{E^2 - 4ST_u}}{2S}, \\[2ex] E' = \dfrac{E + \sqrt{E^2 - 4ST_u}}{2}, \end{cases}$$

$$(6)\qquad \frac{T_u}{T_m} = \frac{E'}{E} = \frac{1 + \sqrt{1 - \dfrac{4ST_u}{E^2}}}{2}.$$

De cette formule, on tire, à simple vue, des conséquences importantes.

4. *Sur un paradoxe relatif au rendement.* — On voit d'abord que le rendement n'est pas indépendant de la quantité d'énergie T_u à transmettre. Il devient, toutes choses égales, d'autant plus petit que cette quantité est plus grande.

Ainsi, *quand on parle du rendement dans l'opération du transport électrique, il est indispensable de spécifier à quelle quantité d'énergie transmise il se rapporte.* Si l'on a 20 chevaux à transporter, on obtiendra, toutes choses égales d'ailleurs, un rendement plus faible que si l'on n'en a que 10.

C'est par défaut d'indication sur ce point qu'une remarque très juste, faite par M. Marcel Deprez, aux *Comptes*

rendus de l'Académie des Sciences du 15 mars 1880 (page 591) a été diversement interprétée.

Après avoir retrouvé l'expression connue $\frac{E'}{E}$ du rendement, M. Marcel Deprez s'exprime ainsi : « Expression remarquable, qui est indépendante de la résistance du circuit extérieur. Ce fait peut sembler extraordinaire au premier abord et même contradictoire à certaines expériences, dans lesquelles on ne s'est peut-être pas préoccupé suffisamment de réaliser les conditions du maximum de rendement. Pour le rendre moins paradoxal, il suffit de rappeler que, lorsqu'un courant est employé à produire de l'énergie sous une autre forme que le travail mécanique, par exemple la décomposition de l'eau dans un voltamètre, le nombre d'équivalents d'eau décomposés est toujours égal au nombre d'équivalents de zinc dissous dans chacun des éléments de la pile, quelle que soit la longueur du circuit extérieur qui, d'ailleurs, n'a plus d'influence sur le nombre des éléments nécessaires pour opérer cette décomposition. Il y a donc là un fait expérimental bien constaté, dans lequel le rendement économique n'est pas influencé par le circuit extérieur. »

Il est très exact, comme le dit M. Marcel Deprez, que, quelle que soit la résistance interposée entre la pile et le voltamètre, à une quantité donnée de zinc brûlé répondra toujours la même quantité d'eau décomposée. Seulement, il arrive que, si la résistance du circuit devient 10 fois plus grande, les actions chimiques s'effectuent 10 fois plus lentement ; la quantité d'eau décomposée *dans un temps donné,* en une seconde par exemple, c'est-à-dire la quantité d'énergie T_u transmise, deviendra 10 fois plus petite ; mais, comme la quantité de zinc brûlée dans le même temps devient aussi 10 fois plus petite, le rendement reste le même.

Ainsi cette expérience de Faraday prouve ceci : on conserve le rendement, quelle que soit la distance du transport, *pourvu que la quantité d'énergie à transmettre varie en raison inverse de la résistance.*

La proposition énoncée ainsi, on voit qu'elle est une conséquence immédiate de notre formule (6) du rendement. En effet, la force électromotrice E de la pile étant constante, le rendement ne dépend que du produit ST_u de la résistance par la quantité d'énergie transmise. Donc il ne changera pas si la résistance croît, pourvu que le travail à produire T_u décroisse dans le même rapport.

Mais on voit en même temps que cette proposition ne peut pas être appliquée industriellement.

Supposons, en effet, qu'on possède une installation électrique transmettant 10 chevaux à 1^{km}; on voudrait, sans rien perdre sur le rendement, transmettre à 20^{km}, ou plus exactement à travers une résistance vingt fois plus grande. La loi en question nous apprend qu'on le peut, pourvu qu'au lieu de transmettre les 10 chevaux on ne transmette plus que $\frac{10}{20} = \frac{1}{2}$ cheval. Mais comme ce n'est pas $\frac{1}{2}$ cheval, mais 10 chevaux qu'on aurait besoin de transmettre, on voit qu'on n'a pas résolu la difficulté.

5. *Sur la force électromotrice disponible.* — Il résulte encore de la formule (6) que le rendement, pour un travail et une résistance donnés, est d'autant plus grand que la force électromotrice E de la machine est plus grande. Donc la première chose qu'ait à faire un ingénieur chargé d'installer une transmission électrique, c'est de rechercher expérimentalement quelle est la plus grande valeur qu'il pourra adopter pour la force électromotrice E sans compromettre les isolements ; c'est là ce qu'on pourrait appeler *la force électromotrice disponible.* Elle dépend : 1° de la nature et des dimensions des isolants des fils enroulés sur les diverses machines génératrices ou réceptrices; 2° de la qualité des isolants qui surmontent les supports du circuit

extérieur s'il est aérien, par conséquent des altérations que subit la conductibilité de ces supports, celle des fils et celle de l'air, par les circonstances climatériques.

Cette limite est ainsi commandée et constitue la première donnée à demander à l'expérience, si l'on veut réaliser une transmission électrique de quelque importance.

Une fois la force électromotrice *disponible* trouvée, il faut l'adopter. Ne pas l'utiliser en entier, ce serait commettre, au point de vue du rendement, la même faute que celle qui consisterait, ayant une chaudière timbrée à 10^{atm}, à ne l'utiliser jamais que pour deux ou trois.

6. *Sur la possibilité d'employer des types de machines applicables à toutes transmissions grandes ou petites.* — Une première conséquence importante de cette remarque est celle-ci : puisque la force électromotrice maxima qu'on peut employer en un même lieu est à peu près commandée et qu'il y a intérêt, au point de vue du rendement, à l'adopter pour toutes les transmissions grandes ou petites, il s'ensuit qu'un ou deux types de machines étudiées de façon qu'avec une vitesse acceptable des anneaux elles puissent réaliser cette force électromotrice, pourront être utilisées dans toutes les transmissions, quelle qu'en soit l'importance. Nous verrons plus loin comment cela est possible; ces machines, une fois dans le commerce, seront ainsi courantes et pourront être obtenues à très bas prix.

7. *Examen d'un second paradoxe relatif au rendement.* — Cette même remarque va nous permettre aussi de discuter, au point de vue industriel, une loi énoncée par M. Marcel Deprez dans un important travail qu'il a publié dans le numéro du 3 décembre 1881 de la *Lumière électrique*.

Cette loi est ainsi conçue, page 319 du Journal : « *Le travail mécanique utile et le rendement économique restent constants, quelle que soit la distance du transport, pourvu que les forces électromotrices positive et*

négative varient proportionnellement à la racine carrée de la résistance du circuit. »

Cette loi ressort bien de la formule (6), laquelle se trouve aussi dans ma Communication adressée à l'Académie des Sciences le 7 novembre 1881. On voit en effet par cette double formule que, si les trois quantités

$$E, \quad E', \sqrt{S}$$

varient toutes les trois dans un même rapport, quel que soit ce rapport, ni le rendement $\frac{E'}{E}$, ni le travail utile T_u ne change. C'est la loi même telle qu'elle est énoncée.

Mais, quoique très intéressante au point de vue scientifique, elle ne peut malheureusement guère être utilisée dans la pratique.

En effet, supposons qu'on possède une transmission électrique qui transporte un certain travail T_u à travers une résistance $S = 1$ en fournissant un rendement de 60 pour 100; on voudrait allonger le circuit et transmettre le même travail à travers une résistance $S = 25$, sans rien sacrifier sur le rendement.

D'après la loi en question, il suffirait, pour atteindre ce but, de quintupler les forces électromotrices E et E' adoptées dans la transmission existante. Mais il résulte des observations qui précèdent (5) que, si cette transmission n'est pas établie dans des conditions défectueuses, on a déjà dû y utiliser la force électromotrice E, la plus grande qui soit compatible avec l'isolement du circuit dans le pays où l'on se trouve. Donc on ne sera pas maître, dans la seconde installation, de quintupler cette force, ni même de la tripler, ni de la doubler; il faudra la conserver *exactement telle quelle*, par conséquent abandonner la loi en question et se résigner à avoir, dans le second cas, un rendement beaucoup moindre que dans le premier.

8. *Énoncé d'un paradoxe nouveau.* — Il est, en

cette matière, bien des lois de similitude très exactes au point de vue scientifique, mais qui malheureusement ne peuvent pas être utilisées industriellement. En voici une plus singulière peut-être que celles qui ont été énoncées. Je dis que *dans le transport électrique d'une quantité quelconque d'énergie, non seulement le rendement ne diminue pas quand la distance augmente, mais qu'on obtient, au contraire, un rendement de plus en plus fort, à mesure qu'on transmet à une distance plus grande, de telle sorte qu'à une distance suffisamment grande on n'aura plus aucune perte sensible, pourvu que la force électromotrice de la machine productrice de l'électricité croisse proportionnellement à la résistance du circuit.*

En effet, supposons que E croisse proportionnellement à la résistance S du circuit, de sorte que

$$E = KS,$$

K étant une constante qu'on peut choisir arbitrairement. La formule (6) donnera pour le rendement

$$\frac{T_u}{T_m} = \frac{1 + \sqrt{1 - \frac{4T_u}{K^2 S}}}{2}.$$

Donc, plus la résistance S du circuit augmente, plus le rendement augmente, quoique le travail transmis T_u reste le même, et, pour $S = \infty$, on a un rendement 1.

Seulement cette loi laisserait à la charge de l'ingénieur qui voudrait l'appliquer toutes les difficultés de l'isolement, c'est-à-dire une impossibilité matérielle.

9. *Identité nécessaire entre les lois relatives au transport électrique et celles relatives au transport par une simple conduite d'eau.* — Du reste, je vais montrer que les lois fondamentales du transport de la force par l'électricité, lorsqu'on suppose la permanence complète des courants, ne peuvent différer en rien de celles relatives à son

transport par une simple conduite d'eau dans laquelle la vitesse resterait modérée.

Supposons, en effet, que l'énergie dont on dispose au point A soit celle d'une chute d'eau de hauteur H, fournissant P litres d'eau par seconde, sur lesquels on voudrait en dépenser le moins possible pour obtenir au point B un travail donné T_u; le travail moteur est

$$(1') \qquad T_m = PH.$$

Recevons cette eau dans un bassin de l'une des parois duquel part une conduite qui l'amène au point B, où elle actionne une machine réceptrice. La perte de travail de la conduite et celle de la machine réceptrice sont sensiblement proportionnelles, si la vitesse de l'eau est faible, au carré de la vitesse, et par suite au carré du débit. Donc elle est de la forme SP^2, S étant une constante dépendant des dimensions et de la nature de la conduite et de la machine réceptrice.

D'ailleurs, si T_u est le travail fourni en B, le théorème des forces nous donne

$$(3) \qquad T_m - T_u = SP^2.$$

Enfin, si $H - H'$ est la perte de charge de A en B, en sorte que la chute en ce dernier point ne soit plus que H', on aura

$$(2') \qquad T_u = PH'.$$

Les trois équations (1'), (2'), (3') sont identiques à celles (1), (2), (3), avec cette différence que les lettres P, H, H', remplacent celles I, E, E'.

On en tirerait donc exactement les mêmes conséquences et les mêmes lois.

10. *Sur la solution du problème du transport électrique d'une quantité quelconque d'énergie à une distance quelconque, en obtenant le rendement que l'on*

veut sans compromettre les isolements. — Examinons maintenant s'il existe un moyen réel et pratique d'avoir un rendement donné, quelle que soit la distance à laquelle on veut transmettre une quantité donnée de travail T_u.

Soit α le rendement que l'on veut atteindre.

L'équation donnera

$$(a) \qquad \frac{1 + \sqrt{1 - \frac{4ST_u}{E^2}}}{2} = \alpha,$$

d'où l'on tire

$$S = \frac{E^2}{T_u}\alpha(1 - \alpha).$$

T_u étant donné, on voit de nouveau qu'avec un rendement donné on pourra transmettre à travers une résistance d'autant plus grande que la force électromotrice est plus grande. Prenons donc pour E la valeur maximum E_0^2 dont il a déjà été parlé plus haut. Alors

$$S = \frac{E_0^2}{T_u}\alpha(1 - \alpha).$$

Donc, pour chaque rendement α, la résistance maximum à travers laquelle on peut transmettre est déterminée, et si l'on veut que le rendement soit très voisin de 1, cette résistance deviendra extrêmement petite. Le problème est donc celui-ci : pour une distance donnée du transport, peut-on, même si cette distance est très grande, rendre la résistance S égale à un nombre donné aussi petit qu'on le désire?

Or cette résistance se compose de celles, ρ et ρ', des machines génératrice et réceptrice et de celle R du circuit extérieur, en sorte que

$$S = \rho + \rho' + R.$$

Ce dernier terme peut être rendu très petit, même si la distance du transport est grande : il suffit de prendre du fil suffisamment gros ; c'est une question de dépense, mais

il n'y a aucune impossibilité. Il en est autrement de la résistance ρ de la machine génératrice. Si l'on réduit cette résistance, la machine ne pourra plus fournir la force électromotrice E_0 dont on a besoin, et de même, si la résistance ρ' est rendue trop petite, la machine réceptrice ne pourra plus fournir la force électromotrice $E' = \alpha E_0$ qu'elle doit avoir pour que le rendement $\frac{E'}{E}$ soit α, *à moins qu'on ne construise des machines de dimensions colossales pour la moindre transmission.*

Ainsi, sur les trois termes qui composent S, un seul peut être rendu très petit, mais non les deux autres, et, par suite, le problème n'est pas résoluble, au moins avec un circuit comme celui que nous venons de considérer.

Mais je dis qu'il le devient par le moyen très simple que nous allons indiquer : prenons près des bornes de la machine A deux points; relions-les par n dérivations identiques et plaçons sur chacune d'elles une machine identique à celle A, capable, par conséquent, de produire la force électromotrice E_0.

De même, au lieu d'un récepteur, prenons n' récepteurs identiques placés sur des dérivations aboutissant toutes en deux points pris sur le circuit principal.

L'intensité du courant principal étant I, celui de l'une des n dérivations portant les générateurs sera $\frac{I}{n}$; le travail moteur dépensé pour un générateur sera donc $E\frac{I}{n}$, et le travail moteur restera toujours

$$(1'') \qquad T_m = EI.$$

On verrait de même que le travail utile recueilli sera encore

$$(2'') \qquad T_u = E'I,$$

E' étant la force électromotrice de chaque récepteur.

D'ailleurs la loi de Ohm, appliquée à un circuit fermé compris entre l'un des générateurs et l'un des récepteurs, donnera

$$E - E' = \left(\frac{\rho}{n} + \frac{\rho'}{n'} + R\right) I$$

ou

$$E - E' = S'I,$$

en posant

$$S' = \frac{\rho}{n} + \frac{\rho'}{n'} + R,$$

d'où, en multipliant par I,

$$(3'') \qquad T_m - T_u = S' I^2.$$

Les trois équations (1''), (2''), (3'') ne diffèrent de celles (1), (2), (3) que parce que la lettre S est remplacée par la lettre S'. Donc, toutes les conséquences que nous avons tirées de celles-ci subsistent, et comme cette fois on peut rendre les trois termes de S' aussi petits qu'on voudra, à savoir : R, en prenant le fil du circuit extérieur suffisamment gros, et les deux autres en prenant n et n' assez grands, on voit que le problème posé, consistant à transmettre une *quantité quelconque d'énergie à une distance quelconque, en obtenant un rendement donné d'avance,* se trouve théoriquement résolu et pratiquement réalisable.

11. *Observation au sujet de la réalisation pratique de la solution ci-dessus.* — Les dispositions que dicte ainsi la théorie sont pratiquement très réalisables et sont, pour nous, les meilleures que l'on puisse adopter. Mais la théorie précédente n'assignerait aucune limite à l'opération, c'est-à-dire que, d'après elle, il serait réellement possible de transmettre à toute distance une quantité d'énergie si grande qu'elle fût, en obtenant le rendement que l'on veut, pourvu qu'on prît : 1° un nombre suffisant de machines ; 2° du fil assez gros pour le circuit extérieur.

Mais il ne faudrait pas s'attendre à ce que la pratique confirmât complètement un tel résultat, à cause de l'influence des courants qui se produisent dans le fer doux de l'induit de chaque machine, ainsi que l'a fait observer M. Fröhlich, à cause aussi de l'extra-courant dû à la périodicité des courants principaux, influence que nous avons négligée et qui doit croître rapidement avec la longueur du circuit, ainsi qu'il résulte des expériences de MM. Joubert et Cabanellas. Nous nous réservons de revenir sur ce point important.

12. *Conclusions.* — 1° Le problème du transport d'une quantité donnée d'énergie, à une distance quelconque, avec un rendement donné, ne trouve aucune solution dans les lois qu'on pourrait appeler les lois de similitude. Ces lois, scientifiquement exactes, sont illusoires dans la pratique, parce que leur application exigerait, ou un accroissement sans limite de la force électromotrice, ce qui rendrait tout isolement impossible, ou le décroissement indéfini de la quantité d'énergie transportée, ce qui rendrait l'opération inutile.

2° Mais le problème peut être résolu théoriquement sans limite, pratiquement sous la réserve spécifiée au n° 11, par l'emploi de machines de dimensions courantes et de type à peu près uniforme, pour toutes les transmissions grandes ou petites, ce qui en rendra l'acquisition économique et le remplacement facile. Il suffit, pour cela, suivant l'importance de la transmission, d'accoupler un plus ou moins grand nombre de ces machines, non en tension, mais en quantité.

3° Il résulte des conclusions ci-dessus qu'il n'y a aucun intérêt à construire des machines de dimensions colossales. Non seulement celles des types courants résolvent, par le moyen indiqué, le problème, mais on a encore cet avantage, qu'étant accouplées sur des dérivations distinctes, si l'une d'elles est momentanément mise hors de service, les

autres pourront continuer à fonctionner et même suppléer complètement à celle qui fait défaut par une élévation temporaire de leur tension.

4° Pour établir ces types courants de machines utilisables dans toutes les transmissions, il est nécessaire d'entreprendre avant tout des expériences pratiques très faciles à imaginer, pour savoir exactement quelle est la plus grande tension que peut subir, en toute saison, une ligne aérienne ou souterraine.

Les machines devront ensuite être établies de façon à pouvoir fournir cette tension sans vitesse exagérée de leurs anneaux. Les calculs à faire pour l'établissement de ces machines sont analogues à ceux de nos Communications à l'Académie des Sciences des 14 et 21 novembre 1881.

SUR LES LIMITES DE L'ÉLECTROLYSE;

PAR M. BERTHELOT.

PREMIÈRE PARTIE.

1. On sait quelles relations les travaux de M. Joule et ceux du regretté Favre ont établies entre les forces électromotrices et les chaleurs de combinaison des métaux ; mais l'application de ces lois à l'électrolyse des sels est souvent fort obscure : surtout lorsqu'il se produit des actions secondaires et qu'il s'agit de savoir quelle est la somme exacte de toutes les énergies qui concourent réellement au phénomène électrolytique. C'est ce qui m'a engagé à faire les expériences suivantes, dans lesquelles je me suis attaché à l'électrolyse étudiée dans ses débuts visibles, mais avant que la composition des dissolutions

salines ait été rendue plus complexe par le progrès de la décomposition.

Pour exécuter ces expériences, j'ai réalisé diverses valeurs de forces électromotrices, en assemblant des couples Daniell, des couples zinc-cadmium (chaque métal plongé dans la dissolution concentrée de son propre sulfate) et des couples zinc-platine (platine platiné), plongés dans l'acide sulfurique étendu. On réalise ainsi des forces qui varient par degrés fort voisins et qui demeurent sensiblement constantes pendant la courte durée d'une expérience.

On sait que la valeur d'un couple Daniell est sensiblement constante. Estimée en unités caloriques, elle vaut de 24^{Cal} à 26^{Cal}, suivant la concentration; les miens valaient $24^{Cal},5$: ce qui signifie que la réaction chimique produite dans un semblable Daniell dégage $+24^{Cal},5$ pour chaque équivalent ($32^{gr},5$) de zinc dissous. Un couple zinc-cadmium, également constant, vaut le tiers du précédent, d'après M. J. Regnault : soit $8^{Cal},3$. Un couple zinc-platine vaut enfin $+18$ à $+19^{Cal}$; quantité qui varie peu, si l'on opère pendant un temps très court, avec du zinc amalgamé et de l'acide frais.

J'ai pris soin de vérifier ces relations théoriques de temps en temps, pendant le cours de mes essais, par la méthode d'opposition. $2^{dll}+1$ Zn-Cd équivalent sensiblement à 3 Zn-Pt; de façon qu'une force électromotrice très faible ajoutée à l'un ou à l'autre des systèmes précédents en détermine la prépondérance.

Les électrodes étaient formées par des fils de platine très courts, soudés à l'extrémité de tubes de verre recourbés verticalement à leur extrémité inférieure, et à la surface desquels il est facile d'observer les moindres dépôts métalliques et les moindres dégagements de gaz. On avait soin de les immerger seulement pendant un temps très minime dans les liqueurs et de les nettoyer chaque fois par des la-

vages aux acides concentrés et à l'eau pure, lavages suivis au besoin de frottements avec du papier de verre.

2. Les physiciens admettent aujourd'hui que l'électrolyse du sulfate de potasse, SO^4K, a lieu suivant les mêmes règles que celle du sulfate de cuivre. L'acide sulfurique et l'oxygène se portent séparément au pôle positif et le métal va au pôle négatif. Si le métal ne décompose pas l'eau, il se précipite sur l'électrode : sinon il est remplacé par de l'hydrogène. C'est ce qui arrive, par exemple, avec le sulfate de potasse. Mais la force électromotrice nécessaire pour produire l'électrolyse peut être calculée *a priori* de trois manières différentes.

1° On peut supposer qu'elle doit être assez grande pour mettre à nu le potassium ; la réaction de ce métal sur l'eau étant un phénomène secondaire qui n'intervient pas dans le travail dépensé pour établir le circuit électrolytique. Dans ce cas, la décomposition

$$SO^4K \text{ dissous} = SO^3 \text{ dissous} + O + K, \text{ absorbant } -98^{Cal},$$

il faudrait au moins 4 couples Daniell, et même un peu plus.

2° On peut supposer au contraire que la force électromotrice diffère peu de celle qu'exige la décomposition de l'eau, ou plus exactement de l'acide sulfurique étendu, avec production des mêmes corps, oxygène et hydrogène; la séparation du sel en acide et base ne portant que sur une fraction. La force équivaudrait alors à peu près à $34^{Cal},5$. Cette opinion m'a paru être celle des physiciens que j'ai consultés.

3° Cependant l'électrolyse produit en définitive, au pôle positif, de l'acide sulfurique et de l'oxygène, qui se dégage; au pôle négatif, de la potasse et de l'hydrogène, qui se dégage. L'acide et la base, séparés par le travail des forces électromotrices, demeurent dans cet état, à l'exception

des portions qui se recombinent peu à peu et lentement par diffusion. Ces portions étant minimes dans un temps donné, leur chaleur de combinaison n'intervient que pour une fraction négligeable. Il semble donc que le travail nécessaire pour séparer l'acide et la base doive être ajouté presque entièrement au précédent.

SO^4K étendu + HO fournit ainsi :

SO^4H étendu + O ⎱ pôle +
KO étendu + H ⎰ pôle —

la chaleur absorbée étant — $50^{Cal},2$. Ce qui revient à ajouter la séparation entre la potasse et l'acide ($15^{Cal},7$) à celle des éléments de l'eau ($34^{Cal},5$).

C'est précisément cette troisième opinion que l'expérience m'a montrée exacte.

En effet, si dans une solution de sulfate de potasse on plonge deux électrodes formées par des fils de platine très courts, soudés à l'extrémité des tubes de verre, il ne se dégage aucun gaz sous l'influence des systèmes voltaïques suivants :

2 couples Zn-Pt (équivalents à 38^{Cal}) ;
2 couples Daniell (équivalents à 49^{Cal}) ;
2 couples Zn-Pt + 1 couple Zn-Cd (équivalents à 46^{Cal}).

Il faut donc une force électromotrice plus grande que pour l'acide sulfurique étendu ($34^{Cal},5$). Au contraire, il y a dégagement de gaz aux deux pôles avec les systèmes suivants :

3 Zn-Pt (57^{Cal}),
2 Zn-Pt + 2 Zn-Cd (54^{Cal}),
2^{dlls} + 1 Zn-Cd (57^{Cal}),
1^{dll} + 1 Zn-Pt + Zn-Cd (51^{Cal}).

On voit que la limite des forces électromotrices répond à ce travail, où la potasse et l'acide demeurent séparés (+ $50^{Cal},2$). Elle est fort différente de celle de l'électrolyse de l'acide sulfurique étendu.

3. J'ai vérifié ce résultat en prenant comme électrode positive une lame de cuivre. Dans ce cas, l'oxygène forme du sulfate de cuivre, en dégageant $+28^{Cal},2$, qui se retranchent du travail électrolytique. Celui-ci doit se trouver réduit à $+50,2-28,2=+22,0$. S'il y avait séparation de K, on aurait -76. Au contraire, s'il y avait décomposition simple de l'eau, on aurait $-6^{Cal},3$.

En fait, il ne se produit pas de gaz avec 2 Zn-Cd (16^{Cal}), ou 1 Zn-Pt (19^{Cal}); mais on en observe, à la limite, avec 1^{dll} ($24^{Cal},5$), ou 3 Zn-Cd ($24^{Cal},9$), ou 1 Zn-Pt + 1 Zn-Cd (27^{Cal}). La séparation en acide et base s'ajoute donc encore à la décomposition de l'eau.

Soit enfin le zinc pris comme électrode positive; l'oxygène, formant du sulfate de zinc, dégage $+53^{Cal},5$. S'il se produisait du potassium libre, K, il faudrait donc $-44^{Cal},5$. L'acide et la base séparés, au contraire, on aurait $+3^{Cal}$.

Ce dernier résultat est le seul confirmé par l'expérience; car il suffit de joindre les deux électrodes par un fil de platine, sans pile interposée, pour voir apparaître l'hydrogène.

4. On peut soumettre la théorie précédente à un autre contrôle, en employant le mercure comme électrode négative. On sait qu'on peut séparer ainsi le potassium sous forme d'amalgame. Mais j'ai vérifié que ceci n'a pas lieu avec la plus faible force électromotrice, susceptible d'électrolyser le sulfate de potasse. 6^{dlls} et même 4^{dlls} (98^{Cal}) fournissent un amalgame qui dégage ensuite de l'hydrogène, au contact de l'acide chlorhydrique. Avec 3^{dlls} ($73^{Cal},5$), le phénomène est à sa limite, et il faut quelque attention pour reconnaître ensuite l'apparition de rares bulles d'hydrogène, à la surface de séparation du mercure et de l'acide.

Avec 2^{dlls} + 1 Zn-Pt (68^{Cal}), on observe, quoique avec difficulté, l'électrolyse; mais le mercure ne contient plus de potassium.

Cette force électromotrice est donc suffisante pour électrolyser le sulfate de potasse, mais sans former d'amalgame.

Or les limites précédentes sont précisément celles que la théorie indique ; pourvu que l'on tienne compte de la chaleur de formation de l'amalgame liquide ($+ 25^{Cal},7$ d'après mes mesures; ce Recueil, 5e série, t. XVIII, p. 447). Cette quantité abaisse à $98 - 25,7 = + 72^{Cal},3$ la valeur de la force électromotrice : or ce chiffre est compris entre 73,5 et 68. Ces résultats sont caractéristiques.

5. Les observations présentées il y a quelque temps par M. Tommasi, sur la décomposition de l'eau acidulée par un seul couple voltaïque fondé sur l'action du zinc et l'acide sulfurique, s'expliquent de même, en faisant la somme exacte de toutes les énergies mises en jeu. Si l'hydrogène se dégage sur l'électrode négative, lorsque l'électrode positive est formée par un métal capable de s'unir à l'oxygène sous l'influence du courant, c'est à cause de l'énergie supplémentaire résultant de l'oxydation du métal et de l'union de l'oxyde formé avec les acides. Par exemple, le cuivre étant employé comme électrode positive, il s'oxyde et se change en sulfate, ce qui dégage $+ 28^{Cal},2$. Dès lors la décomposition de l'eau acidulée ne réclame plus que $+ 34^{Cal},5 - 28^{Cal},2 = + 6^{Cal},3$, quantité fort inférieure aux $+ 19^{Cal}$ dégagées par la dissolution du zinc dans l'acide sulfurique.

Cette quantité est même inférieure à la force électromotrice d'un couple Zn-Cd ($8^{Cal},3$). J'ai vérifié en effet que ce couple suffit pour dégager de l'hydrogène avec une électrode positive de cuivre, aux dépens de l'eau acidulée.

6. Examinons d'autres sulfates. Soit le sulfate de magnésie, SO^4Mg. L'électrolyse exigera $-90^{Cal},4$; $-50^{Cal},0$; ou $- 34^{Cal},5$; selon qu'il se séparera soit du magnésium, soit de la magnésie et de l'acide sulfurique, en même

temps que l'hydrogène et l'oxygène; ou bien qu'il s'agira seulement de l'électrolyse de l'eau.

En fait, on n'observe pas de gaz avec 2 Zn-Pt (38^{Cal}); ou 2^{dlls} (49^{Cal}); ou 2 Zn-Pt + 1 Cd-Zn (45^{Cal}); mais il y a électrolyse visible avec 3^{dlls} (73^{Cal},5); 3 Zn-Pt (57^{Cal}); 2^{dlls} + 1 Zn — Cd (57^{Cal}); 2 Zn — Pt + 2 Cd — Zn (54^{Cal}). La conclusion est la même que pour le sulfate de potasse.

7. Le sulfate de zinc, SO^4Zn, exigera pour son électrolyse — 53^{Cal},5; — 46^{Cal},2; — 34^{Cal},5; selon qu'il se formera du zinc, ou de l'oxyde de zinc et de l'hydrogène, ou de l'hydrogène seulement. En fait, on n'observe pas de gaz avec 2Zn-Pt (38^{Cal}); ou 2^{dlls} (49^{Cal}); ou 2Zn-Pt + 1 Cd-Zn (46^{Cal}); ou 1^{dll} + 1 Zn-Pt + 1 Cd-Zn (51^{Cal},5).

Mais il y a formation d'oxygène et de zinc avec 3^{dlls} (73^{Cal},5), ou 3 Zn-Pt (57^{Cal}), ou 2^{dlls} + 2 Zn-Cd (65^{Cal}), et même 2^{dlls} + 1 Cd-Zn (57^{Cal}).

Lorsque l'électrolyse a lieu, en observant avec attention, on voit d'abord quelques bulles d'hydrogène; mais ce dégagement cesse presque aussitôt. Sans nous y arrêter, nous remarquerons que l'électrolyse principale répond ici à la séparation du métal à un pôle, et à celle de l'acide sulfurique et de l'oxygène à l'autre; c'est-à-dire que le travail électrolytique comprend la séparation de l'acide et de la base, plus la décomposition de cette dernière en métal et oxygène. On remarquera la différence entre les forces électromotrices nécessaires pour décomposer l'acide sulfurique étendu (34^{Cal},5) et pour décomposer le sulfate de zinc (53^{Cal},5).

En prenant pour électrode positive du cuivre, on observe la précipitation du zinc avec un seul Daniell, résultat paradoxal, les deux réactions chimiques étant tout à fait identiques; mais la plus légère différence de concentration des liqueurs suffit à l'expliquer.

8. Le sulfate de cadmium, SO^4Cd, exigera — 45,1, — 46,4, ou — 34,5; selon qu'il y aura séparation de

métal, ou séparation d'acide, de base et d'hydrogène, ou simple électrolyse de l'eau. En fait, il n'y a pas d'électrolyse visible avec 1 Zn-Pt (19) ; 1^dll (24,5) ; 2 Zn-Pt (38).

On observe une réaction limite avec 2^dlls (49) ; 2 Zn-Pt + 1 Zn-Cd (46) ; et elle devient plus nette avec 2^dlls + 1 Cd-Zn (57) ; 3^dlls (73,5) ; cette réaction produit de l'oxygène au pôle + et du cadmium au pôle —.

9. Le sulfate de cuivre, SO^4Cu, exigera — 28,2 ; — 43,7 ; — 34,5, suivant l'hypothèse adoptée. En fait, il n'y a ni gaz, ni cuivre, avec 1 Zn-Pt (19) ; 1^dll (24,5) ; ou 3 Cd-Zn ; 1 Zn-Pt + 1 Cd-Zn (27).

Il y a formation de cuivre et d'oxygène avec 2^dlls (49), 2 Zn-Pt (38) ; 1 Zn-Pt + 1 Cd-Zn (35) ; 1^dll + Zn-Cd (32,5).

10. On le voit : ce qu'il convient d'établir dans chaque cas, c'est la chaîne réelle des réactions électrolytiques et la somme d'énergie nécessaire pour la mettre en branle. Quelques personnes ont pensé que la connaissance de cette dernière pouvait jeter un jour nouveau sur la question, depuis si longtemps pendante, de l'analogie entre les oxysels et les sels haloïdes, KCl étant par exemple assimilé à $K(SO^4)$. A première vue, les expériences précédentes sembleraient opposées à une telle comparaison, puisque la réaction produite par la plus petite force électromotrice donnée n'est pas suffisante pour que le sulfate de potasse donne lieu à la mise en liberté du potassium, cette force produisant de préférence la mise en liberté de la potasse. Pour discuter plus à fond la question, je vais rapporter des expériences relatives à l'électrolyse des dissolutions de chlorure, de bromure et d'iodure de potassium.

11. La décomposition du chlorure de potassium dissous (solution étendue), en chlore gazeux et potassium métallique, Cl + K, absorbe — 100,8 ; mais, si le potassium se change en potasse et hydrogène aux dépens de l'eau, il en résulte un dégagement de + 82,3 — 34,5 = + 47,8 ; si

le chlore lui-même demeure dissous, condition dans laquelle il exerce diverses actions secondaires (formation d'oxygène, d'oxacides, de perchlorure d'hydrogène, etc.) susceptibles de dégager jusqu'à 5^{Cal} ou 6^{Cal}, cela porte vers 53^{Cal} à 54^{Cal} la chaleur dégagée par les actions secondaires. Par conséquent, la somme des énergies nécessaire à l'électrolyse est réduite vers 46^{Cal} à 47^{Cal}; chiffre qui serait susceptible d'être encore abaissé, si le platine des électrodes était attaqué.

Il s'agit ici de décider entre les valeurs $100^{Cal},8$ et 46^{Cal}.

En fait, je n'ai pas observé de gaz avec : 1^{dll} ($24^{Cal},5$) ; 2Zn-Pt (38^{Cal}) ; 1^{dll} + 2Zn-Cd ($40^{Cal},5$) ; mais il y a un dégagement de gaz avec 3Zn-Pt (57^{Cal}) ; 2^{dlls} (49^{Cal}) ; 1^{dll} + 3Zn-Cd (49^{Cal}) ; 2Zn-Pt + 1 Cd-Zn (46^{Cal}).

On voit par là que la chaîne électrolytique du chlorure de potassium n'exige pas la mise en liberté du potassium, mais qu'elle équivaut à la formation de la potasse et de l'acide chlorhydrique ($+13^{Cal},7$), jointe à la décomposition (¹) de ce dernier ($+33^{Cal}$), en tout $+46^{Cal},7$. Cette électrolyse est donc pareille à celle du sulfate de potasse.

12. La force électromotrice nécessaire pour décomposer le bromure de potassium pur (²), en solution étendue, a été trouvée voisine de 40^{Cal} : ce qui répond sensiblement à la décomposition en brome et potassium (91^{Cal}), diminuée de la régénération de la potasse ($47^{Cal},5$) et de la formation (observable) d'un perbromure (2^{Cal} environ).

(¹) L'électrolyse de l'acide chlorhydrique étendu commence avec une force électromotrice voisine de 33^{Cal}, laquelle semble un peu moindre que celle qui décompose l'acide sulfurique étendu. Or ce chiffre répond à 39,3 − 6; soit 39,3 pour la séparation en hydrogène et chlore, et 6 pour les réactions secondaires du dernier élément.

(²) La présence de l'iodure, même en petite quantité, abaisse la limite des forces électromotrices.

13. Avec le fluorure de potassium étendu, la limite a été trouvée un peu supérieure à 50; ce qui paraît répondre à la séparation de la potasse et de l'acide fluorhydrique (16,5), jointe au dégagement de l'hydrogène et de l'oxygène de l'eau (34,5), que ces deux gaz résultent d'ailleurs de la réaction primitive ou d'actions secondaires.

14. Venons à l'iodure de potassium étendu; les chiffres sont ici d'autant plus concluants qu'ils sont fort différents de ceux du chlorure. 1 Zn-Pt (19^{Cal}) ou 1^{dll} ($24^{Cal},5$) ne dégagent pas de gaz; mais 1 Zn-Pt + 1 Zn-Cd (27^{Cal}) développent de l'hydrogène et de l'iode. Or la séparation en K + I solide exigerait — $74^{Cal},7$; chiffre que la transformation du potassium en potasse abaisse à — 27^{Cal}; ce qui concorde avec l'expérience. Ce chiffre représente la somme de la décomposition du sel en potasse et acide iodhydrique ($13^{Cal},7$), et de celle du dernier acide en iode et hydrogène ($13^{Cal},2$).

15. On voit par là que l'électrolyse des sels haloïdes offre précisément les mêmes caractères que celle du sulfate de potasse. Dans un cas comme dans l'autre, la plus petite somme des énergies capable d'opérer la décomposition est fort inférieure à celle qu'exigerait la mise à nu préalable du métal alcalin. Elle équivaut à la séparation de l'oxygène et du métal aux dépens de la base, soit à la décomposition de l'eau acidulée. Quelle que soit la représentation schématique de l'électrolyse, que l'on admette la séparation virtuelle du sulfate de potasse en métal alcalin et oxysulfion (SO^4), ou bien celle du même sel en base et acide hydraté, susceptibles de fournir à leur tour l'oxygène et l'hydrogène constatés, le phénomène reste parallèle à l'électrolyse du chlorure et de l'iodure de potassium, et la somme des énergies calculées est exactement la même dans les deux cas.

En général, la décomposition des électrolytes s'opère dès que la plus petite somme des énergies nécessaires, c'est-

à-dire prévue d'après les quantités de chaleur, est présente. Cette somme se calcule en tenant compte de toutes les réactions effectuées pendant le passage du courant; sans qu'il y ait lieu de distinguer, dans les cas que j'étudie présentement, entre les réactions dites primitives et les réactions réputées secondaires.

SECONDE PARTIE.

1. Les sulfates étudiés jusqu'ici sont formés par des métaux qui ne possèdent qu'un seul degré d'oxydation; l'acide sulfurique étendu lui-même n'est ni oxydable ni réductible par électrolyse : il m'a paru de quelque intérêt d'examiner des sels remplissant des conditions différentes.

2. Soit, par exemple, le sulfate ferreux [1]; les trois réactions électrolytiques les plus simples que l'on puisse imaginer répondraient à l'absorption des quantités de chaleur suivantes :

Séparation du métal et de l'oxygène libres......	$-\ 47^{Cal}$
Séparation de l'oxyde et de l'acide, et formation d'hydrogène et d'oxygène libres.......	$-\ 47$
Décomposition de l'eau en oxygène et hydrogène.	$-\ 34{,}5$

Or, si l'on opère avec la force électromotrice la plus faible possible et en employant des électrodes de platine à petite surface, il se précipite du fer métallique au pôle négatif; tandis qu'aucun gaz n'apparaît au pôle positif, l'oxygène étant employé à changer le sulfate ferreux en sulfate ferrique basique, corps soluble d'ailleurs [2] :

$$2(SO^3,FeO)+O=2SO^3,Fe^2O^3, \text{ dégage. } \quad +\ 13^{Cal}$$

---

(1) On dissout le sel, au moment même de l'expérience, pour éviter l'action de l'air.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXX, p. 158.



Par suite, la force électromotrice indispensable tombe vers $47 - 13 = 34^{Cal}$, valeur que les changements de concentration peuvent même abaisser vers 32 à 33.

L'électrolyse ici n'est plus accusée par un dégagement gazeux, mais par la précipitation à l'électrode négative du fer métallique, redissoluble dans l'acide sulfurique étendu avec dégagement d'hydrogène.

Or je n'ai pas observé de fer précipité avec 1 Zn-Pt (19^{Cal}), 1 Zn-Pt + 1 Zn-Cd (27^{Cal}), ou 1^{dll} ($24^{Cal},5$).

Au contraire, le fer apparaît aussitôt avec 2^{dlls} (49^{Cal}), ou 2 Zn-Pt (38^{Cal}), ou 1^{dll} + 2 Zn-Cd ($40^{Cal},5$). Il commence à se manifester, quoique à la limite, avec 1^{dll} + 1 Zn-Cd ($32^{Cal},5$).

Je n'ai pas observé de gaz avec 2^{dlls} ou moins.

La séparation du fer est donc le phénomène qui se produit sous l'influence de la plus petite force; mais l'énergie qui répond à l'oxydation du sulfate ferreux concourt à abaisser cette force électromotrice limite.

Si l'on augmente la force électromotrice, par exemple en opérant avec 3^{dlls} ($73^{Cal},5$), ou 2^{dlls} + 1 Zn-Pt (68^{Cal}), ou 1^{dll} + 2 Zn-Pt ($62^{Cal},5$), ou même 3 Zn-Pt (57^{Cal}), ou 2^{dlls} + 1 Zn-Cd (57^{Cal}), l'oxygène et l'hydrogène apparaissent aux deux pôles, c'est-à-dire qu'il y a électrolyse du sulfate ferreux, avec formation d'oxyde et d'acide, joints à l'oxygène et à l'hydrogène, ce qui absorbe -47^{Cal}; quantité inférieure à celle qui répond aux systèmes voltaïques ci-dessus. La limite inférieure est difficile à préciser davantage, à cause de la polarisation.

Quoi qu'il en soit, le phénomène est analogue à l'électrolyse du sulfate de potasse; mais il ne se produit pas tout d'abord, parce qu'il existe une autre réaction, répondant à une force électromotrice plus petite. Le fer et le sulfate ferrique n'en continuent pas moins à se former, en même temps que l'hydrogène et l'oxygène; c'est-à-dire que deux procédés d'électrolyse distincts fonctionnent simultanément. On reviendra tout à l'heure sur ce point.



3. Le sulfate manganeux donne des résultats analogues, très caractéristiques.

Les trois réactions électrolytiques les plus simples que l'on puisse imaginer sont les suivantes, portant sur $SO^4Mn + HO$. La formation

	Cal
SO^4H étendu + O + Mn absorberait.	— 60,9
SO^4H étendu + MnO + O + H.....	— 48,0
SO^4Mn étendu + H + O..........	— 34,5

Mais si l'on opère avec la force électromotrice la plus faible qui puisse provoquer la décomposition, il se précipite au pôle positif du bioxyde de manganèse, et il se dégage de l'hydrogène au pôle négatif ; la réaction réelle est alors la suivante :

SO^4Mn étendu + 2HO
= (SO^4H étendu + MnO^2) + H, absorbe... — 37^{Cal}

La valeur même de la plus petite force électromotrice nécessaire y répond. En effet, 1^{dll} (24^{Cal},5) ; 1 Zn-Pt (19) ; 1 Zn-Pt + 1 Zn-Pt (27) n'ont rien produit ; mais 3 Zn-Pt (57), ou 2^{dlls} + 1 Zn-Cd (57), ou 2^{dlls} (49), ou 2 Zn-Pt + 1 Zn-Cd (43), ou 2 Zn-Pt (38) ont produit de l'hydrogène et du bioxyde de manganèse. Dans aucune de ces circonstances on n'a vu apparaître ni l'oxygène au pôle positif, ni le manganèse métallique au pôle négatif.

Ainsi la réaction produite par la plus faible force électromotrice ne répond pas, comme avec le sulfate ferreux, à la mise en liberté du métal, Mn, et du groupe $SO^3 + O$. Au contraire, c'est le bioxyde de manganèse qui se sépare au pôle positif, à l'état peroxydé, à côté de l'acide sulfurique, $MnO^2 + SO^3$; tandis que l'hydrogène, H, apparaît à l'autre pôle. On voit bien, par là, que la force électromotrice qui détermine la limite du phénomène dépend de



la somme minima des énergies, qui est une donnée purement mécanique, et non de la constitution symbolique du composé salin.

4. Si l'on accroît la force électromotrice au delà de la limite précédente, il arrive un moment où l'on observe la réaction réputée normale : l'oxygène étant visible, et le manganèse précipité à l'électrode négative. Ce métal donne lieu à un dégagement d'hydrogène, lorsqu'on plonge l'électrode qu'il recouvre dans l'acide chlorhydrique étendu. Cette réaction électrolytique ne se manifeste pas avec 3Zn-Pt (57^{Cal}), ou 2^{dlls} + 1Zn-Pt (57^{Cal}; mais elle a lieu avec 3^{dlls} ($73^{Cal},5$), ou 2^{dlls} + 1Zn-Pt (68^{Cal}), et même à la limite avec 2^{dlls} + 2Zn-Cd (65^{Cal}) et 1^{dll} + 2Zn-Pt($62^{Cal},5$). Avec ces derniers systèmes, il faut attendre quelques minutes pour pouvoir observer le manganèse.

On voit d'abord que la force électromotrice nécessaire pour précipiter le manganèse répond bien à la théorie, laquelle indique $60^{Cal},9$ pour limite.

Mais ces expériences donnent lieu à une autre remarque, plus intéressante peut-être. En effet, la formation du manganèse et de l'oxygène, produits sous l'influence d'une certaine force électromotrice, ne supprime pas la réaction produite sous l'influence d'une force électromotrice plus faible, je veux dire la séparation du bioxyde de manganèse et de l'hydrogène. Dès que l'énergie nécessaire à la première réaction est présente, celle-ci a lieu isolément; si l'énergie est accrue jusqu'au degré nécessaire à la deuxième réaction, celle-ci a lieu également, mais sans suspendre la première. Nous avons déjà vu qu'il en est de même pour l'électrolyse du sulfate ferreux.

Une observation pareille s'applique aux expériences faites sur le sulfate de potasse, en prenant le mercure comme électrode négative. Une certaine force électromotrice suffit, comme on l'a vu (p. 93), pour électrolyser ce sel, avec formation d'hydrogène et d'oxygène, sans former



d'amalgame de potassium. Avec une force électromotrice plus élevée, l'amalgame apparaît, mais sans que pour cela la première réaction ait cessé.

C'est précisément une circonstance analogue qui explique la formation des métaux alcalino-terreux au sein des solutions concentrées de leurs chlorures, dans les expériences célèbres de M. Bunsen.

5. Les observations que je viens d'exposer concourent toutes pour mettre en évidence ce que l'on pourrait appeler le principe de la force électromotrice minima dans les électrolyses, en vertu duquel une décomposition électrolytique s'opère dès que la somme des énergies nécessaires est présente.

Ce principe se vérifie nettement toutes les fois qu'il n'y a pas polarisation des électrodes; c'est-à-dire formation de composés spéciaux qui demeurent intimement unis à la matière même des électrodes et qui enrayent l'électrolyse, parce qu'ils tendent à développer une force électromotrice de signe contraire. On sait que cette difficulté a arrêté jusqu'ici tous les électriciens. Je l'ai également rencontrée dans les essais qu'il me reste à décrire.

6. Soit d'abord l'azotate de potasse : AzO^6K. En supposant ce sel séparé par électrolyse en acide et base dissous, l'eau acidulée étant décomposée en même temps en oxygène et hydrogène, il conviendrait d'employer une force équivalente à $-48^{Cal},2$. Mais l'hydrogène peut être absorbé par l'acide en formant divers composés (ammoniaque, acide azoteux, azote, etc.), ce qui dégage [1] $+34^{Cal},5$, diminuées de quantités égales à $12^{Cal},1$; ou à $9^{Cal},3$; ou à $2^{Cal},8$, suivant la réaction. Le travail nécessaire à l'électrolyse pourrait se trouver ainsi réduit à -26^{Cal}, -23^{Cal} et même -16^{Cal}.

En essayant de vérifier ces inductions, j'ai observé ce

---

(1) *Essai de Mécanique chimique, Supplément*, p. 3.

qui suit : 1^{dll} ($24^{Cal},5$), ou 1 Zn-Pt + 1 Zn-Cd (27^{Cal}) n'ont rien produit. Au contraire, 3^{dlls} ($73^{Cal},5$) développent du gaz aux deux pôles. 2 Zn-Pt + 3 Zn-Cd (64^{Cal}) agissent de même; les gaz apparaissent dans ce dernier cas, d'abord au pôle positif (oxygène); puis à l'autre pôle, quoique en faible abondance. On met alors les deux fils de platine en contact, on les frotte l'un contre l'autre, puis on les sépare. Tout dégagement gazeux s'arrête. On renverse les pôles : le dégagement des gaz recommence. On met de nouveau les deux électrodes en contact momentané, puis on les sépare : les gaz s'arrêtent encore; puis le dégagement reprend peu à peu de lui-même et va s'accélérant.

Des phénomènes semblables ont été observés avec les systèmes suivants : 2 Zn-Pt + 2 Zn-Cd (54^{Cal}); 2 Zn-Pt + 1 Zn-Cd (46^{Cal}); 2^{dlls} + 1 Zn-Cd (57^{Cal}); 2^{dlls} (49^{Cal}); et même avec 2 Zn-Pt (38^{Cal}); à cela près que le dégagement gazeux, arrêté par le contact des électrodes, ne reprenait plus de lui-même après leur séparation, dans la plupart des cas. Parfois même le dégagement initial cesse spontanément au bout de quelques instants.

En d'autres termes, nous avons affaire à des phénomènes de polarisation et à des réactions complexes. Ces effets sont tellement marqués avec l'azotate de potasse, qu'il ne m'a pas été possible d'assigner les limites de l'électrolyse.

7. Le sulfate d'ammoniaque a donné lieu à des observations du même ordre. *A priori,* l'électrolyse pure et simple exigerait $-14,5-34,5=-49^{Cal}$, quantité qui devrait être diminuée en valeur absolue de 12 à 14^{Cal}, en raison de l'oxydation de l'ammoniaque : ce qui la ramènerait au chiffre 37 ou 35.

En fait, 1^{dll} ($24^{Cal},5$) ne produit rien; tandis que 2^{dlls} + 1 Zn-Cd (57^{Cal}) développent des gaz au pôle négatif. Avec 2 Zn-Pt + 2 Cd-Zn (54^{Cal}), on a observé des gaz aux deux pôles; le contact momentané de ceux-ci a été suivi

seulement par un ralentissement de l'action. Avec 2Zn-Pt (38^{Cal}), il y a déjà apparition de gaz; le contact momentané des électrodes l'arrête; l'inversion du courant le rétablit, etc.

Le chiffre 38 serait voisin de la théorie; mais la polarisation empêche de préciser.

8. Soit encore l'acétate de soude. L'électrolyse de ce sel, si elle produisait uniquement de l'acide acétique, de la soude, de l'hydrogène et de l'oxygène, exigerait $-47^{Cal},8$; mais on sait, d'après M. Kolbe, que l'oxygène brûle l'acide au pôle positif, en formant du méthyle et de l'acide carbonique :

$$C^4H^4O^4 \text{ étendu} + O$$
$$= C^2H^3 \text{ gaz} + HO + C^2O^4 \text{ dissous, dégage..} \quad + 10^{Cal}$$

ce qui pourrait abaisser à -38^{Cal} la chaleur absorbée dans l'électrolyse.

En effet, je n'ai pas observé de gaz avec 1^{dll} ($24^{Cal},5$); 1 Zn-Pt (19^{Cal}); 1 Zn-Pt + 1 Zn-Cd (27^{Cal}); 1 Zn-Pt + 2Zn-Cd (35^{Cal}).

Au contraire, il y a électrolyse notable avec 3^{dlls} ($73^{Cal},5$).

Avec 2^{dlls} (49^{Cal}), 1 Zn-Pt + 3 Zn-Cd (43^{Cal}) et même 2Zn-Pt (38^{Cal}), la réaction commence; mais elle est arrêtée par le contact momentané des deux électrodes; le renversement du courant la fait reparaître, etc.

On voit que la limite de la force électromotrice efficace serait à peu près celle que la théorie indique; mais les phénomènes de polarisation ne permettent guère de compter sur la certitude du résultat.

9. Ainsi, la limite des forces électromotrices efficaces est incertaine lorsqu'il y a polarisation : pour tenir compte de celle-ci et vérifier si elle rentre dans la loi commune, il faudrait savoir la nature réelle des composés qu'elle met en jeu et leur chaleur propre de formation. Mais, en dehors de cette complication, on peut, je crois, admettre comme établie la relation nouvelle qui détermine la grandeur

minima des forces électromotrices nécessaires pour l'électrolyse; les énergies chimiques apportent, au contraire, à celle-ci le complément le plus grand qui soit possible.

On retrouve ici, comme en Thermochimie et dans une multitude de phénomènes naturels, la notion mécanique de la moindre action.

SUR LA FORCE ÉLECTROMOTRICE D'UN COUPLE ZINC-CHARBON;

PAR M. BERTHELOT.

J'ai mesuré, à l'aide de l'électromètre Mascart [1], la force électromotrice d'un couple zinc-charbon [2], immergé dans l'acide sulfurique étendu.

Cette force varie très rapidement, en raison de la polarisation, et les effets chimiques qu'elle est susceptible de provoquer varient exactement suivant la même proportion.

Lorsque la pile vient d'être fermée, la force électromotrice d'un couple zinc-charbon surpasse de beaucoup celle d'un couple zinc-platine : le rapport a été trouvé égal à 1,76. Elle surpasse également celle d'un couple Daniell, dans le rapport de 1 : 1,29; c'est-à-dire qu'elle est sensiblement égale à la somme des forces d'un couple Daniell et d'un couple zinc-cadmium réunis. Au moment où l'on réunit les deux pôles du couple zinc-charbon, sa force électromotrice surpasse même cette somme, et le rapport de ladite force à celle d'un couple Daniell peut atteindre 1,37; mais la force baisse aussitôt, jusque vers 1,30 à 1,29. Elle est alors presque double de la force d'un couple zinc-platine; c'est-à-dire que deux couples zinc-charbon l'emportent sur

(1) Électromètre Thomson modifié.

(2) Zinc amalgamé.

3 couples zinc-platine, plongés pareillement dans l'acide sulfurique étendu.

Mais cette force ne dure guère avec sa grandeur initiale : il suffit de maintenir le circuit fermé pendant quelques minutes, par un fil de cuivre d'un diamètre voisin de $\frac{3}{4}$ de millimètre et d'une longueur de $0^m,20$, pour voir la force électromotrice d'un zinc-charbon devenir égale à celle d'un Daniell (0,995 : 1); à ce moment, 2 zinc-charbon sont surpassés par 3 zinc-platine. Après quelques heures de fermeture du circuit, un zinc-charbon tombe au-dessous de 1 Daniell, le rapport étant exprimé par 0,83 : la force électromotrice devient ainsi voisine de celle d'un zinc-platine. Enfin, au bout de trente-six heures de circuit fermé, 1 Daniell peut même surpasser 2 zinc-charbon, au moins dans les premiers moments qui suivent l'ouverture du circuit et la mise en rapport des deux pôles avec l'électromètre.

Si je fais cette réserve, c'est parce que la force électromotrice, tombée au plus bas pendant que le circuit est fermé, tend à augmenter peu à peu dès qu'on le rouvre : l'électromètre traduit très nettement ces variations. Ainsi, après quelques minutes de fermeture du circuit, la force électromotrice d'un couple zinc-charbon, comparée après l'ouverture à celle d'un Daniell dans l'électromètre, a été trouvée égale à 0,67; en peu d'instants, elle est montée à 0,74; puis à 0,83; enfin à 0,98, valeur à peu près stationnaire. De même, après plusieurs heures de fermeture du circuit, j'ai trouvé : 0,52; puis 0,63; puis 0,76, valeur à peu près stationnaire et qui répond à celle d'un zinc-platine.

Il suffit de démonter la pile, d'en faire macérer le charbon et les vases poreux dans l'eau pure, renouvelée à plusieurs reprises pendant quelques heures, pour qu'elle reprenne sa force électromotrice initiale : cela quatre et cinq fois de suite, et, sans doute, indéfiniment.

Il résulte de là qu'il s'agit des effets de polarisation,

bien connus de tous les physiciens. Ces effets sont attribuables, comme on sait, aux composés plus ou moins complexes qui se forment sur les électrodes, et dont la présence donne lieu à des forces électromotrices de signe contraire à celle qui résulte de l'action principale. Ces composés sont d'ailleurs de deux ordres : les uns stables et susceptibles d'être écartés par les lavages, lesquels restituent à la pile toute sa force électromotrice initiale; les autres peu stables, dissociables (gaz condensés sous forme de combinaisons analogues aux hydrures de platine que j'ai décrits récemment (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCIV, p. 1377), susceptibles d'être détruits par la diffusion jointe à l'action oxydante de l'air, comme le montre la variation de la force électromotrice aussitôt après l'ouverture du circuit.

Quoi qu'il en soit, les faits que je viens de préciser prouvent que la pile zinc-charbon est impropre à toute opération qui exige une force électromotrice constante.

Montrons maintenant la variation corrélative des effets chimiques.

Au début, la théorie indique que la force électromotrice du couple zinc-charbon, telle qu'elle a été mesurée en fait, doit être susceptible de produire toute réaction électrolytique qui consomme une énergie inférieure à

$$24,5 \times 1,3 = 32^{\text{Cal}}$$

environ, par équivalent du corps décomposé. Or j'ai vérifié qu'un couple zinc-charbon ne décompose pas l'eau acidulée ($34^{\text{Cal}},5$), mais qu'il suffit d'y ajouter un couple zinc-cadmium (8^{Cal}, ce qui fait 40^{Cal}) pour produire la décomposition.

Deux couples zinc-charbon équivalent au début à 64^{Cal}; ils doivent donc décomposer alors, et ils décomposent en effet le sulfate de potasse, composé dont l'électrolyse absorbe environ $51^{\text{Cal}},5$ d'après mes observations.

On voit par là l'erreur commise par M. Tommasi, lorsqu'il croyait récemment avoir produit cette décomposition par la seule force résultant de la formation du sulfate de zinc, au moyen du zinc et de l'acide sulfurique étendu, dans deux couples consécutifs. En réalité, une telle force est incapable de produire aucune décomposition électrolytique qui consomme plus de $19 \times 2 = 38^{Cal}$ par équivalent [c'est-à-dire le double, ou 76^{Cal} (1), si l'on préfère tout rapporter au poids atomique du sulfate de potasse]. Si donc 2 couples zinc-charbon décomposent le sulfate de potasse, tandis que 2 couples zinc-platine en sont incapables, c'est que les réactions chimiques qui développent les forces électromotrices ne sont pas les mêmes dans le premier système que dans le second.

Poursuivons cette démonstration.

A mesure que la force électromotrice du couple zinc-charbon baisse, sa puissance chimique diminue. Après quelques heures, lorsque les mesures montrent que la force des 2 couples zinc-charbon est tombée au-dessous de celle de 2 Daniells (49), ils ont cessé de décomposer le sulfate de potasse (51,5). Quand elle est réduite à celle de 2 zinc-platine (36 à 38), ils décomposent encore l'eau acidulée (34,5); mais il faut y joindre 2 zinc-cadmium ($38 + 16 = 54$) pour décomposer le sulfate de potasse, l'addition d'un seul zinc-cadmium étant insuffisante.

Si j'ai cru devoir insister sur ces faits, sur ces mesures directes des forces électromotrices et sur leur corrélation continue avec l'énergie mise en jeu dans les réactions

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCIV, p. 1522.

« Il faut, d'après M. Berthelot, au moins 103^{Cal} pour électrolyser une solution de sulfate de potasse, tandis que j'obtiens cette même décomposition avec 76^{Cal} et moins encore. »

76 et 103 sont rapportés ici au poids atomique du sulfate de potasse, ce qui double les chiffres 38 et 51,5 donnés pour les équivalents, mais sans en changer les rapports.

chimiques, tant à l'intérieur qu'à l'extérieur de la pile, c'est afin de ne laisser planer aucun doute ni subsister aucune confusion sur les lois fondamentales de l'électrochimie.

SUR L'ÉLECTROLYSE DE L'EAU OXYGÉNÉE;

Par M. BERTHELOT.

L'électrolyse de l'eau oxygénée a toujours attiré, à juste titre, l'attention des physiciens [1], à cause du double caractère de l'oxygène engagé dans cette combinaison. J'ai recherché quelle était la force électromotrice minima nécessaire pour produire l'électrolyse de l'eau oxygénée, en présence de l'acide sulfurique dilué (23gr par litre). J'ai opéré avec de l'eau oxygénée très étendue (3gr par litre), afin de prévenir autant que possible l'absorption de l'hydrogène.

L'électrolyse a lieu de deux manières différentes : tantôt, il y a production des gaz normaux, oxygène et hydrogène, aux deux pôles; tantôt, au contraire, il se produit uniquement de l'oxygène, l'hydrogène pouvant être regardé comme absorbé au pôle négatif. Ce dernier phénomène a lieu même avec des forces électromotrices très petites, telles que celle d'un seul couple zinc-cadmium et au-dessous. A la limite, il se confond avec la décomposition lente que l'eau oxygénée éprouve spontanément, le courant électrique ayant alors pour seul effet apparent d'activer cette décomposition, au contact de l'électrode qui se trouve au pôle positif. Elle devient plus vive encore avec 2 couples zinc-cadmium.

---

[1] *Voir*, entre autres, les travaux développés de M. Edmond Becquerel (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XI, p. 179) et, en dernier lieu, ceux de M. Schöne (*Annalen der Chemie*, Band 197, p. 137).

Ainsi le courant électrique accélère la décomposition de l'eau oxygénée, effet que l'on eût attribué autrefois à la prétendue force catalytique : je donnerai tout à l'heure l'explication de cette remarquable accélération.

J'ai observé que c'est seulement sous l'influence d'un Daniell que l'hydrogène commence à se dégager, en même temps que l'oxygène, et ces dégagements simultanés s'accroissent à mesure que l'on augmente la force électromotrice.

Comparons maintenant les forces électromotrices, les réactions électrolytiques correspondantes et les quantités de chaleur que ces dernières consomment.

1° La décomposition de l'eau oxygénée dans ses éléments, oxygène et hydrogène,

$$HO^2 = H + O^2, \text{ absorbe} \ldots\ldots \quad -23^{Cal},7$$

Or la force électromotrice d'un Daniell résulte d'une réaction qui développe $+24^{Cal},5$, une quantité à peine supérieure à la chaleur absorbée par la décomposition d'un équivalent d'eau oxygénée en ses éléments.

Il y a donc accord exact entre la force électromotrice minima nécessaire pour produire l'hydrogène et la quantité de chaleur indispensable pour mettre en liberté les deux éléments de l'eau oxygénée.

Je ne discuterai pas si cette mise en liberté des éléments se fait en deux temps, c'est-à-dire si l'eau oxygénée se résout d'abord en oxygène et eau, laquelle s'électrolyserait ensuite : je ferai seulement observer que l'énergie mise en jeu répond nécessairement à la somme algébrique des deux effets ; car la force électromotrice (34,5) indispensable pour décomposer l'eau, envisagée isolément, n'est pas présente. Ici, comme dans les phénomènes électrolytiques en général, l'état initial et l'état final entrent seuls dans le calcul de la force électromotrice indispensable.

La même observation s'applique au rôle joué, dans le

compte des énergies, par l'acide sulfurique qui rend la liqueur conductrice. Quelle que soit la raison théorique de cette conductibilité, elle est étrangère au calcul thermique, attendu que l'acide sulfurique se retrouve à la fin de l'expérience, sans autre changement que la séparation de la trace d'eau ou d'eau oxygénée électrolysée; or, cette séparation n'absorbe qu'une quantité de chaleur très petite et même non mesurable. Dès lors, la somme des énergies nécessaires pour décomposer un équivalent d'eau acidulée est la même que celle qui serait nécessaire pour décomposer l'eau pure, c'est-à-dire égale à $34^{Cal},5$. De même, la somme des énergies nécessaires pour décomposer un équivalent d'eau oxygénée acidulée est la même pour un équivalent d'eau oxygénée dissoute dans l'eau pure, soit $23^{Cal},7$. Telle est donc la seule quantité qui intervienne dans le calcul théorique de la force électromotrice.

2° Soit encore l'électrolyse de l'eau oxygénée, sans dégagement d'hydrogène. Ici on peut admettre, soit que l'eau oxygénée se décompose en eau et oxygène; soit, et plutôt, qu'il se développe une réaction secondaire, en vertu de laquelle l'hydrogène électrolytique est absorbé par l'eau oxygénée, le tout formant $2^{éq}$ d'eau ordinaire. Calculons la chaleur dégagée par cette réaction :

$$HO^2 + H = 2HO, \text{ dégage} \ldots\ldots\ldots \quad +45^{Cal},3$$

Cette réaction dégage $+43^{Cal},3$, quantité qui surpasse les $-23^{Cal},7$ absorbées dans la décomposition en éléments. La réaction électrolytique totale devient ainsi :

$$\left\{\begin{array}{ll} HO^2 = H + O^2 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & \overset{Cal}{-23,7} \\ H + HO^2 = 2HO \ldots\ldots\ \ldots\ldots & +45,3 \end{array}\right.$$

c'est-à-dire en tout

$$2HO^2 = 2HO + O^2 \ldots\ldots\ldots \quad +20^{Cal},6$$

Cette réaction totale dégageant de la chaleur, elle peut

s'accomplir sous l'influence d'une force électromotrice aussi minime que l'on voudra; c'est-à-dire que l'action secondaire s'ajoute à l'action fondamentale, d'après la loi que j'ai établie il y a quelque temps (ce Volume, p. 98, 101, 103, 106).

On s'explique ainsi les deux modes distincts de décomposition électrolytique de l'eau oxygénée et leur corrélation avec les forces électromotrices qui déterminent chacun d'eux. Ajoutons d'ailleurs que deux modes d'électrolyse distincts peuvent coexister, comme je l'ai montré par l'étude de l'électrolyse du sulfate de fer et du sulfate de manganèse (ce Volume, p. 102). La coexistence se traduit ici par la variation des rapports de volume entre l'hydrogène et l'oxygène dégagés. Ces volumes ne sauraient malheureusement être comparés avec ceux qui se dégageraient dans un voltamètre à eau acidulée, placé dans le même circuit, parce qu'une portion de l'eau oxygénée se décompose indépendamment du courant.

3° Si l'on emploie une force électromotrice plus grande encore et capable de décomposer l'eau acidulée (ce qui exige $34^{Cal},5$), le rapport de l'hydrogène et de l'oxygène tend à s'accroître en vertu de cette troisième réaction, dont les effets s'ajoutent avec ceux des deux autres (1); mais une partie de l'hydrogène demeure toujours absorbée par l'eau oxygénée (2). Ces phénomènes de réactions superposées et

(1) Au contraire, la production de l'acide persulfurique, en quantité faible d'ailleurs, à cause de la dilution de la liqueur, tend à abaisser la dose de l'oxygène (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XIV, p. 537, et t. XXI, p. 181).

(2) Les effets développés par de telles forces électromotrices, très supérieures à celles qui sont indispensables pour commencer le phénomène, sont complexes, puisqu'ils répondent à la résultante de trois réactions. On en trouvera une étude fort soignée dans le Mémoire de M. Schöne (p. 148), qui a employé de 1 à 10 couples Bunsen, mais sans avoir eu la pensée de rechercher la limite des forces électromotrices qui commencent la réaction.

simultanées, se développant chacune pour son compte, et sans annuler les précédentes, dès que la force électromotrice correspondante est présente, sont conformes, je le répète, à ceux que j'ai observés dans l'électrolyse des sels alcalins et métalliques.

RECHERCHES SUR LE PASSAGE DE L'ÉLECTRICITÉ A TRAVERS L'AIR RARÉFIÉ ;

PAR M. E. EDLUND.

§ 1.

Dans un précédent Mémoire ([1]), je réunissais, pour les comparer entre elles, les recherches faites, à des reprises différentes, par divers physiciens sur le passage de l'électricité dans les gaz en état de raréfaction, et j'essayais, entre autres, de démontrer que le vide est un conducteur de l'électricité, ou qu'il oppose une résistance insignifiante à la propagation de cette dernière. Ce résultat est en contradiction flagrante avec l'opinion généralement reçue jusqu'ici, d'après laquelle le vide est un parfait isolateur. La raison qu'un courant électrique est incapable de traverser le vide de Torricelli ne dépend pas de ce que le vide même est isolateur, mais du fait qu'il existe, au point de passage entre les électrodes et le gaz raréfié, un obstacle à la propagation de l'électricité, et que cet obstacle augmente à mesure que l'air se raréfie. Dès que le gaz a été suffisamment raréfié, l'obstacle en question est devenu si puissant, que le courant est incapable de le surmonter, et, comme

---

([1]) *Mémoires (Handlingar) de l'Académie Royale des Sciences de Suède*, t. XIX, n° 2. — *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXIV, p. 199 (1881). — *Phil. Mag.*, t. XIII, p. 1 (1882). — *Wiedemann Annalen*, t. XV (1882).

conséquence, de traverser l'air raréfié. Suivant ce mode d'interprétation, ce n'est donc nullement la résistance du gaz raréfié qui fait obstacle au passage du courant, mais il faut chercher cet obstacle au point de passage entre les électrodes et le gaz raréfié. S'il était possible d'introduire, de manière ou d'autre, le courant dans le vide sans l'aide des électrodes, il serait donc à même de le traverser sans peine. Les expériences faites jusqu'à ce jour sur le passage de l'électricité par des gaz raréfiés militent, suivant ma conviction intime, en faveur de la justesse de cette explication. Aussi, plusieurs physiciens ont-ils été amenés à constater qu'il existe effectivement, au point de passage entre les électrodes et le gaz raréfié, un obstacle spécial à la propagation du courant. Mais l'on n'a pas compris, selon moi, la vraie nature de cet obstacle, et l'on a tout aussi peu essayé de démontrer que la grandeur en augmente avec la raréfaction du gaz; en outre, on ne lui a pas attribué l'importance qui lui revient à un si haut degré.

Le résultat du Mémoire mentionné plus haut, en ce qui concerne l'objet du travail actuel, peut se résumer comme suit : Si r est l'obstacle à la propagation de l'électricité qui se trouve au point de passage entre les électrodes et le gaz, r_1 la résistance électrique dans une colonne de gaz de l'unité de longueur, et l la distance entre les électrodes, $r + r_1 l$ sera la somme de la résistance que l'électricité doit surmonter pour passer d'une électrode à l'autre. De ces deux termes, r augmente continuellement à mesure que le gaz se raréfie, tandis que, pendant le même temps, r_1 subit une diminution incessante. D'une interprétation judicieuse des expériences qui ont été faites, et principalement de celles de Hittorf, il résulte que l'augmentation de l'une de ces quantités et la diminution de l'autre continuent jusqu'à ce que le gaz soit parvenu à la plus grande raréfaction qu'il soit possible d'obtenir par le moyen de la

pompe à mercure employée. Dans l'espace vide d'air, r reçoit une valeur telle qu'il est impossible au courant de la surmonter. Si donc le courant ne peut traverser le vide, ce n'est pas par la raison que la valeur r_1 de cette résistance est devenue trop grande, mais parce que r a augmenté à un degré tel que le courant est hors d'état de le surmonter. Plusieurs propriétés des gaz par rapport au passage de l'électricité montrent que cette interprétation de la résistance qu'ils opposent à la propagation de cette dernière est effectivement la seule vraie.

J'ai formulé, dans mon Mémoire susmentionné, l'opinion que l'obstacle principal rencontré par le courant électrique à la surface de passage entre les électrodes et le gaz raréfié est dû à une force électromotrice produisant un courant en sens inverse du courant principal. Il sera démontré plus loin, par la voie expérimentale, que c'est effectivement le cas, et que, du moins quand la raréfaction a atteint une certaine limite, cette force subit une augmentation continue si l'on poursuit encore davantage la raréfaction. Mais, avant de passer à l'exposé des expériences effectuées, il sera convenable d'appeler d'abord l'attention sur les circonstances suivantes :

J'ai démontré, dans ma *Théorie unitaire des phénomènes électriques*, que la résistance subie par un courant électrique dans son passage à travers un conducteur solide ou liquide doit être proportionnelle à l'intensité du courant (¹). Ainsi que je l'ai fait voir dans ce travail, l'admission, considérée jusqu'ici comme juste, que la résistance serait indépendante de la force du courant, conduit effectivement à des conclusions absurdes, tandis que l'admission que la résistance du conducteur est proportion-

(¹) *Théorie des phénomènes électriques* [*Mémoires* (*Handlingar*) *de l'Acad. des Sciences de Suède*, t. XII, n° 8]. — *Pogg. Annalen*, t. CXLVIII, p. 421 (1873). — *Phil. Mag.*, (4), t. XLVI. — Voir aussi *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4ᵉ série, t. XXVIII, p. 201, et 5ᵉ série, t. VII, p. 342.



nelle à l'intensité du courant se trouve en pleine conformité avec les expériences faites jusqu'ici, et conduit à des résultats vérifiés par l'expérience. Ce qui vient d'être dit s'applique aux corps tant solides que liquides, mais non aux gaz à une température ordinaire, comme le montrera, entre autres, la considération suivante : Pour qu'un courant partant d'un électromoteur soit à même de traverser un conducteur solide ou liquide, il n'est pas besoin d'une force électromotrice déterminée chez l'électromoteur. Quelque minime que soit cette force, le courant passera toujours, quoique ce dernier devienne naturellement plus petit à mesure que la force électromotrice diminue ou que la résistance du conducteur augmente. Si, dans tous les cas, le courant est à même de traverser le conducteur, cela dépend évidemment de ce que la résistance effective est proportionnelle à l'intensité du courant, et que, dès lors, cette résistance est minime quand l'intensité du courant est minime. Pour que le courant soit à même de traverser un corps gazéiforme, il faut, au contraire, une force électromotrice déterminée, ou, ce qui revient au même, il est nécessaire que l'électromoteur soit en état de produire une certaine tension sur les électrodes. Si la force électromotrice est inférieure à cette limite, l'expérience démontre que le gaz peut être considéré comme un parfait isolateur. Il suit évidemment de là que la résistance des gaz ne peut être proportionnelle à l'intensité du courant. Or, si l'on admet que la résistance électrique des gaz est indépendante de l'intensité du courant, il est, au contraire, possible d'expliquer, avec la facilité la plus grande, les propriétés dont, suivant les expériences des dernières années, les gaz font preuve quand le courant les traverse (¹), savoir : que la quantité de chaleur engendrée

(¹) *Annexe* (*Bihang*) *des Mémoires* (*Handlingar*) *de l'Académie des Sciences de Suède*, t. VI, n° 7 (1881). — *Wied. Annalen*, t. XV (1882). — *La Lumière électrique*, février 1882. — *Phil. Mag.*, t. XIII, p. 200 (1882).

est proportionnelle à l'intensité du courant, non au carré de cette intensité ; que la résistance dans une colonne de gaz est indépendante de la section de celle-ci ; que la différence entre les tensions électroscopiques de deux points situés à distance l'un de l'autre est proportionnelle à la résistance entre ces mêmes points, non à cette même résistance multipliée par l'intensité du courant, etc. Tout mène, par suite, à la conclusion que la résistance électrique des gaz est indépendante de l'intensité du courant, naturellement, toutefois, en admettant que le courant ne modifie pas d'une manière sensible la composition, la température ou la densité du gaz.

Soient

i l'intensité du courant dans un circuit fermé, composé exclusivement de parties solides et liquides;
E la force électromotrice de l'électromoteur;
n la grandeur de la surface de ce dernier;
L la longueur totale du circuit;
r sa résistance à l'unité de l'intensité du courant.

On aura, pour la détermination de cette intensité, l'équation différentielle [1]

$$L \frac{di}{dt} = nE - nri.$$

Si l'on intègre cette équation, on obtiendra, dans le cas où le courant aura été fermé assez de temps pour que l'intensité en ait pu devenir constante, $i = \frac{E}{r}$, c'est-à-dire la loi connue de Ohm.

Quand, au contraire, le circuit contient en outre un conducteur gazéiforme dont la résistance est R, l'équation

[1] *Pogg. Ann.*, t. CXLVIII, p. 421. — *Phil. Mag.*, t. XLVI. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. VII, p. 350.

différentielle deviendra

$$L\frac{di}{ds} = nE - nR - nri,$$

dont l'intégrale correspondante est

$$I = \frac{E - R}{r}.$$

La résistance R *du gaz a donc sa place dans le numérateur au lieu du dénominateur,* comme on serait disposé, sans plus proche examen, à la placer d'après la formule ordinaire de Ohm. On voit donc, en vertu de ce qui a été dit plus haut, que E doit être plus grand que R pour qu'il puisse naître un courant.

§ 2.

On employa dans les expériences : un électrophore de Holtz à disque rotatoire double, dont la manivelle était tournée, avec une vitesse constante, régulièrement une fois en deux secondes ; un galvanomètre à réflexion d'une construction déjà décrite auparavant ([1]), et spécialement applicable aux décharges électriques, dont la bobine se composait de 40 tours d'un fil de cuivre de 1^{mm},3 de diamètre, entouré de gutta-percha ; une machine pneumatique à mercure de Töpler, de la construction améliorée de Bessel-Hagen ([2]), ainsi qu'un appareil d'induction de Ruhmkorff, qui ne pouvait toutefois donner que des étincelles très courtes dans un espace rempli d'air. L'intensité du courant induit se mesurait par le moyen d'un magné-

([1]) *Bulletin* (*Ofversigt*) *des travaux de l'Académie des Sciences pour* 1868. — *Pogg. Annalen*, t. CXXXVI (1869). — *Annales de Chimie et de Physique* (4), t. XVII. — *Phil. Mag.* (4), t. XXXVIII.

([2]) *Wied. Annalen*, t. XII, p. 425 (1881). — *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XIII, p. 450; t. XIV, p. 193; t. XV, p. 479, et 481 (1868).

tomètre dont les déviations étaient lues à l'aide d'une lunette et d'une échelle.

J'ai prouvé, il y a plusieurs années, par la voie expérimentale, qu'il existe dans l'arc voltaïque, aussi bien que dans l'étincelle électrique, une force électromotrice envoyant un courant en sens inverse de celui provoqué par cette force ([1]). Afin de le distinguer d'autres courants, ce courant a reçu le nom de *courant de disjonction*. Le résultat précité a été, pour ce qui concerne l'étincelle électrique, constaté par Sundell au moyen d'une série d'expériences détaillées ([2]). Dans ces expériences, l'étincelle électrique était formée dans un espace rempli d'air. Une recherche que j'opérai plus tard a montré que la force découverte par moi dans un espace rempli d'air existait aussi quand l'air était raréfié; mais les ressources dont je disposais à cette époque m'empêchèrent de pousser la raréfaction de l'air à un degré suffisant, et il n'était pas non plus dans le programme de mes recherches de consacrer alors une plus grande attention à cette matière ([3]). Je vais donc montrer maintenant, en suivant la même méthode que celle dont je me servais déjà en 1868, la manière dont la force électromotrice de l'étincelle se modifie avec la densité de l'air. Des expériences faites, je ne citerai, afin de ménager l'espace, que celles strictement nécessaires pour fournir une démonstration complète.

([1]) *Bulletin* (*Ofversigt*) *des travaux de l'Académie des Sciences pour* 1867 *et* 1868. — *Pogg. Ann.*, t. CXXXI, CXXXIV, p. 250 et 337. — *Phil. Mag.*, t. XXXVI et XXXVII.

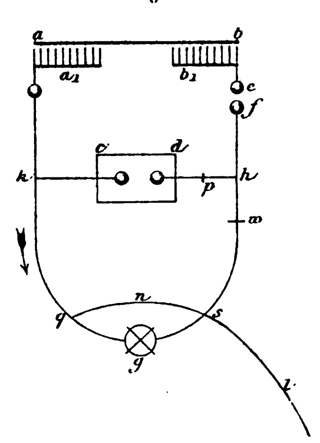
([2]) *Pogg. Ann.*, t. CLXV.

([3]) Dans une Communication à l'Académie des Sciences de Paris (*Comptes rendus*, t. XCII, p. 710; 1881), M. Le Roux énonce que ma recherche sur l'arc voltaïque a uniquement conduit au résultat que l'arc ne se comporte pas exclusivement comme une simple résistance, et il donne ensuite une preuve qu'il y existe effectivement une force électromotrice. Or cette preuve est identique à celle dont je me suis servi en 1867 pour démontrer l'existence de la même force.



Dans la *fig.* 1, *ab* représente l'électrophore, et a_1 et b_1 les deux peignes récepteurs, dont a_1 est en relation métallique avec le point *k*, et b_1 avec la boule de laiton *c*. A proximité de cette dernière est installée une autre boule de laiton *f*, de laquelle une électrode se rend au point *h*. L'espace dans lequel l'air doit être raréfié est représenté par *cd* et se trouve relié avec les points *h* et *k*. De ces derniers points partent en outre des électrodes au

Fig. 1.



galvanomètre *g*, devant lequel les fils sont reliés entre eux par un pont *n* offrant une résistance convenable. On verra plus loin la destination de ce pont : *l* est un fil de cuivre en relation avec la terre et dérivant l'électricité statique qui, pouvant être restée dans le galvanomètre après les décharges, serait de nature à provoquer sur l'aiguille aimantée une influence électroscopique.

Quand l'électrophore est mis en rotation, les étincelles sautent entre les boules *e* et *f*, et l'aiguille aimantée du galvanomètre *g* donne une déviation. Si l'on continue la rotation pendant un temps suffisant, la déviation devient constante ; on n'attendait toutefois pas l'arrivée de ce

moment, mais l'on déterminait la grandeur de la déviation en observant les degrés de l'échelle auxquels l'aiguille aimantée s'en retournait dans ses oscillations, puis l'on prenait une moyenne de ces degrés. Plusieurs moyennes pareilles étaient prises pour chaque détermination. Si, comme la figure l'indique par des flèches, le courant positif part du peigne récepteur a_1, ce courant se divise en *k*, après quoi une partie traverse l'espace d'air raréfié, tandis que, de l'autre partie, une certaine quantité passe par le pont *n*, et la quantité restante par les spires du galvanomètre. Quand, au contraire, la conduite est interrompue entre le point *k* et l'espace d'air raréfié, le courant entier passe à *q* et s'y divise entre le galvanomètre et le pont. Toutes les séries d'observations exécutées ont concordé en ceci, que si la conduite entre *k* et l'espace d'air raréfié était interrompue, et que, par suite, la décharge entière passât à *q* et s'y partageât entre le pont et le galvanomètre, la dérivation n'était que de 1 à 1^{div},5 de l'échelle; si, au contraire, la décharge se divisait en *k*, et qu'elle passât en partie par l'air raréfié, la déviation pouvait s'élever jusqu'à 50 divisions de l'échelle, quoique l'on eût pu s'attendre à un chiffre inférieur, vu qu'en ce cas une partie plus faible de la décharge passait par le galvanomètre.

Il s'agit maintenant de savoir à quelle cause il faut attribuer la circonstance que les déviations devenaient plusieurs fois plus grandes dans un cas que dans l'autre. La première chose à laquelle la pensée s'arrêtera peut-être, c'est que la décharge est oscillatoire. On pourrait dire alors : à la première oscillation, l'électricité positive se décharge, sans se partager en *k*, par le pont *n* et le galvanomètre, pour arriver à la boule *f*. Quant à la seconde oscillation, un peu plus faible que la première, l'électricité retourne; elle prend son chemin en *h* exclusivement, par l'espace à air raréfié; à la troisième oscillation, elle

passe de nouveau exclusivement par le galvanomètre et le pont, tandis qu'à la quatrième elle ne se décharge que par l'espace d'air raréfié, et ainsi de suite. De cette façon les déviations seraient plus grandes lorsque *k* se trouve en relation métallique avec l'espace d'air raréfié que lorsque la relation entre eux est interrompue. Mais l'on reconnaîtra facilement qu'une décharge oscillatoire de cette espèce est absolument impossible. On a trouvé la même direction et la même grandeur de déviation soit que le point d'interruption entre les boules *e* et *f* se trouvât auprès de b_1, comme l'indique la figure, ou qu'il fût placé auprès de *a*. On peut donc dire que tout est symétrique autour de l'espace d'air raréfié, et il n'existe dès lors aucune raison valable pour que l'électricité, en passant de gauche à droite, fût amenée à choisir un autre chemin que quand elle se rend de droite à gauche. On trouvera du reste plus loin des preuves démontrant que la décharge oscillatoire ne peut être la cause des grandes déviations mentionnées plus haut.

D'autres personnes seront peut-être disposées à admettre que la raison des grandes déviations, lorsque le point *h* est relié à l'espace d'air raréfié, est due à la naissance de courants d'induction lors de la décharge dans la bobine du galvanomètre ou sur un autre point du circuit fermé, et que c'est à ces courants qu'il faut attribuer les déviations précitées. Or il sera fourni également plus loin des preuves que les grandes déviations ont tout aussi peu à faire avec les courants induits. On est donc forcé d'admettre qu'il doit y avoir dans l'étincelle électrique une force électromotrice propre, envoyant un courant en sens inverse de la décharge. Comme j'avais démontré auparavant que l'arc voltaïque est le siège d'une force électromotrice, il était en réalité facile de prévoir qu'il devait aussi exister une force pareille dans l'étincelle électrique.

Expérience 1. — Aux deux bouts d'un tube de verre

de 20^{mm} de diamètre et de 60^{mm} de longueur étaient installées des électrodes d'aluminium. La distance entre les points extrêmes de ces fils comportait 5^{mm}. Un tube de verre de la même condition contenait des électrodes de laiton, dont les extrémités étaient munies de boules du même métal; la distance entre les points les plus rapprochés de ces dernières s'élevait également à 5^{mm}. Les tubes étaient reliés avec la pompe pneumatique à mercure, et par suite l'air offrait la même densité dans tous les deux. La distance entre les boules *e* et *f* de l'électrophore était de 10^{mm}. En *w* se trouvait intercalé un rhéostat présentant une résistance de $7^{ohms},75$. Ce rhéostat se composait d'un fil fin d'argentan, enroulé sur quatre colonnes de verre, chaque tour de spire étant suffisamment éloigné du tour voisin pour empêcher, à la décharge, une induction appréciable. On obtint de la sorte les déviations suivantes :

Pression de l'air en millimètres.	Déviations en divisions de l'échelle avec les boules de laiton.	avec les pôles d'aluminium.
561,7	14,1	11,8
353,0	9,3	10,3
249,0	8,8	7,7
138,9	5,2	4,6
72,2	3,4	2,9
29,5	1,7	3,0
6,5	1,5	3,8
4,4	3,0	8,2
2,0	13,3	16,3

Quand la relation entre *k* et l'espace d'air raréfié était interrompue, de façon que la décharge entière de l'électrophore devait se partager entre le pont *n* et le galvanomètre, on obtenait une déviation de $1^{div},5$ de l'échelle. Dans les expériences citées, une partie de la décharge passait par l'espace d'air raréfié, de sorte que la déviation provenant de la

quantité d'électricité qui venait directement de l'électrophore ne pouvait guère s'élever à plus de 1^{div} de l'échelle. Si l'on soustrait cette déviation des chiffres donnés ci-dessus, on obtient les déviations produites par la force électromotrice qui se trouve dans l'étincelle.

La résistance d'une colonne de gaz étant indépendante de la section de cette colonne, mais devant, par contre, être proportionnelle à la longueur de la colonne, la résistance de l'étincelle peut s'exprimer par $r_1 l$, terme dans lequel r_1 désigne la résistance de l'unité de longueur, et l la longueur. Si l'on représente par e la force électromotrice de l'étincelle, et par m la résistance du reste du circuit fermé, il faudra, suivant ce qui précède (après déduction de 1^{div} de l'échelle), que les déviations obtenues soient proportionnelles à $\frac{e - r_1 l}{m}$. Les expériences résumées ci-dessus montrent que la différence $e - r_1 l$ diminue quand la pression de l'air descend de 562^{mm} à 29^{mm} environ, mais qu'ensuite elle augmente de nouveau à mesure que la pression descend à 2^{mm}. Or les expériences qui précèdent montrent uniquement la manière dont la différence entre e et $r_1 l$ varie avec la pression, et non les modifications que subit chacune de ces grandeurs.

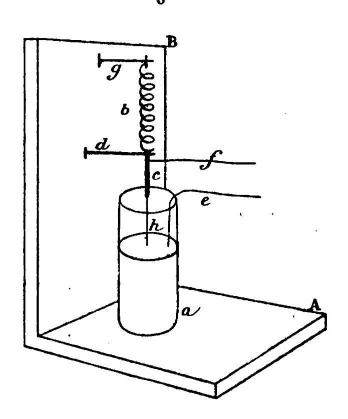
Avant d'aller plus loin, il y a lieu de fixer l'attention sur les circonstances suivantes. Quand il se forme une étincelle électrique entre des électrodes métalliques dans de l'air d'une grande densité, la température du circuit de l'étincelle s'élève, comme on le sait, à un degré tel, que les métaux sont transportés à l'état gazeux d'une électrode à l'autre. L'air s'échauffe donc considérablement, et se mélange en outre de vapeurs métalliques. Or on sait, d'un autre côté, par les recherches de M. Edm. Becquerel, dont les expériences de Hittorf ont confirmé la justesse, qu'à une haute température les gaz deviennent relativement de bons conducteurs. Par suite, il est impossible de déduire,

d'expériences exécutées à une densité considérable de l'air, ce que pourrait être la valeur de la conductibilité au même degré de densité, si l'air avait conservé sa température sans modification. Avec une densité plus grande de l'air, les électrodes sont aussi déchirées par le courant, et comme il est alors très probable, ainsi que j'essayais déjà de le démontrer dans mes premières recherches sur la force électromotrice en question, que e en dépend en partie, il n'est pas possible non plus de tirer, d'expériences faites à une densité considérable de l'air, des conclusions sûres concernant la dépendance de cette force de la densité de l'air, quand le déchirement précité n'a pas lieu. Si, au contraire, l'air est fortement raréfié, il n'est, comme l'ont prouvé des expériences parfaitement sûres, que très faiblement échauffé par le courant électrique, et les électrodes restent intactes ou ne sont que très faiblement attaquées par le courant. Afin de déterminer la dépendance dans laquelle la force électromotrice et la résistance se trouvent vis-à-vis de la densité de l'air, on est donc forcé de s'en tenir exclusivement aux observations faites à des raréfactions plus considérables de l'air.

Pour être à même de déterminer comment e et $r_1 l$ varient chacun pour soi avec la densité de l'air, il est nécessaire de procéder à une série d'observations dans lesquelles e et $r_1 l$ soient combinés entre eux d'une autre manière que dans la série précédente. A cet effet, on employa de la manière suivante un appareil d'induction de Ruhmkorf: après que l'on eut constaté la difficulté qu'il y avait à obtenir des déviations constantes quand on se servait de l'interrupteur de Foucault appartenant à l'appareil, on n'utilisa qu'un seul des courants induits naissant à l'ouverture du courant inducteur, et ce courant fut mesuré par le moyen d'un magnétomètre sensible. Si le courant inducteur conserve son intensité sans modification, les courants induits ne subissent, à l'ouverture, aucune modification

au point de vue de la quantité, de quelque manière que l'ouverture se fasse. Si le circuit du courant induit ne se compose que de conducteurs solides et liquides, les courants induits produisent aussi des déviations de grandeur égale sur un galvanomètre inséré dans le circuit. Quand, au contraire, le circuit du courant induit est interrompu, de

Fig. 2.



façon que le courant soit forcé de traverser une étendue d'air, il est nécessaire que l'ouverture ait toujours lieu parfaitement de la même façon, pour que les déviations soient égales. Après quelques tentatives infructueuses, cela put se faire à l'aide d'un ressort spiral, agencé de la manière qu'indique la *fig.* 2 ci-jointe. AB est un support en bois, sur lequel est posé un bocal de verre *a*, à moitié rempli de mercure. Sur la surface du mercure est posée une plaque d'ébonite percée à son centre. En *g* est fixé l'un des bouts d'un ressort spiral *b*, en acier, l'autre bout portant un petit cylindre en fer *c*, à l'extrémité opposée duquel est soudé un mince fil de platine *h*. Quand le ressort spiral est tenu en tension par le bras de levier *d*, le fil de platine descend jusqu'au mercure par le trou de la plaque d'ébonite. L'une des électrodes de la pile qui

produit le courant inducteur est enfoncée dans le bocal de mercure, et l'autre est fixée au cylindre de fer, au lieu de l'être à g, afin que le ressort spirale ne soit pas échauffé, ni, par suite, son élasticité modifiée au passage du courant. Quand on écarte maintenant le levier, le mince fil de platine est relevé du mercure, et le courant se trouve alors, à des expériences successives, interrompu avec une uniformité telle que les courants qui traversent l'air raréfié donnent des déviations d'égale grandeur sur le magnétomètre.

Expérience 2. — La pile qui produisait le courant inducteur se composait de six éléments de Bunsen. Le tube de verre renfermant l'espace d'air raréfié était le même que dans l'expérience 1, avec des électrodes d'aluminium placées à 5^{mm} de distance l'une de l'autre. Le passage du courant induit par l'air raréfié donna les déviations suivantes sur le magnétomètre :

Pression du gaz.	Déviations.
mm 89,8	25,8
79,6	28,0
65,7	29,6
58,6	33,0
39,0	38,8
31,1	41,7
18,9	35,0
8,2	30,0
2,9	19,1
0,58	15,9
0,12	0,0

Cette série ressemble à celles obtenues auparavant plusieurs fois par d'autres physiciens. A une pression supérieure de l'air, le courant est faible; il s'élève à un maximum à une certaine pression inférieure, pour diminuer ensuite de nouveau si la raréfaction augmente ultérieure-

ment. C'est de séries pareilles d'expériences que l'on a voulu conclure, entre autres, que la résistance électrique de l'air diminue avec la pression, jusqu'à ce que l'on arrive à une certaine limite, passé laquelle cette résistance augmente de nouveau si la raréfaction continue à augmenter, et devient infiniment grande dans le vide. Je ferai seulement observer ici, à titre préalable, que la série des déviations de l'expérience 2 peut être considérée en général comme une espèce de renversement de la série de l'expérience 1. Dans cette dernière série, les déviations sont considérables à des pressions plus hautes de l'air, et diminuent ensuite jusqu'à ce que la pression soit descendue à environ 30^{mm}, après quoi elles recommencent à augmenter si l'accroissement de la raréfaction continue. Dans la série 2, c'est l'inverse qui se présente, en ce que le maximum y survient à une pression d'environ 30^{mm}.

Si l'on désigne par E la force électromotrice de l'appareil d'induction; par e la force électromotrice de l'étincelle dans l'espace d'air raréfié; par $r_1 l$, comme auparavant, la résistance de l'air, et par m la résistance qu'oppose le reste du circuit fermé, il faudra, d'après ce qui précède, que les déviations soient proportionnelles à $\frac{E - e - r_1 l}{m}$ (1).

(1) Les déviations obtenues à des pressions différentes peuvent être considérées comme provenant de l'action réunie de deux courants distincts, savoir : 1° le courant qui serait produit par l'appareil d'induction dans le cas où l'espace d'air raréfié ne posséderait pas de force électromotrice, mais opposerait uniquement une résistance à la propagation du courant : comme cette résistance diminue à mesure qu'augmente la raréfaction, le courant en question augmenterait peu à peu avec cette dernière; 2° le courant de disjonction dû au passage du premier par l'air raréfié, et allant en sens opposé de celui-ci. Si l'on soustrait le courant de disjonction du courant précité, la résultante parviendra à son maximum à la pression à laquelle ce dernier courant aura son maximum. Or les observations fournies par les expériences 1 et 2 font voir que, dans la première, le minimum se trouve à peu près à la même pression que le maximum dans la dernière. On peut dès lors en tirer la conclusion que,

Si l'on exclut du circuit l'espace d'air raréfié, l'intensité du courant s'exprimera par $\frac{E}{w}$. Cette intensité, qui fut mesurée plusieurs fois entre les observations de la série 2, resta constante tout le temps avec des variations insignifiantes. La déviation était trop grande pour pouvoir être mesurée par le magnétomètre sans que l'on plaçât devant ce dernier un pont destiné à produire le partage du courant. On trouva, par le calcul, que, sans l'emploi du pont, la déviation aurait été de 1^{div},300 d'échelle. Si l'on soustrait de ce chiffre les déviations observées dans la série 2, les restes obtenus seront proportionnels à $\frac{e + r_1 l}{m}$.

On obtient ainsi :

Pression de l'air.	$\frac{e + r_1 l}{m}$.
89,8	1274,2
79,6	1272,0
65,7	1270,4
58,6	1267,0
39,0	1261,2
31,1	1258,3
18,9	1265,0
8,2	1270,0
2,9	1280,9
0,58	1284,1
0,12	1300

Comme, entre les pressions 31,1 et 0,58, les déviations

quand on faisait servir, dans l'expérience 2, l'appareil d'induction à la formation du courant, il se produisait aussi, dans l'espace d'air raréfié, un courant de disjonction similaire à celui de l'expérience 1. Mais, dans l'expérience 2, le courant de disjonction produit dans le tube ne peut, on le comprendra sans peine, être attribué à une décharge oscillatoire quelconque, et dès lors on n'est pas autorisé non plus à voir dans une décharge de cette nature la cause des grandes déviations données par l'expérience 1.

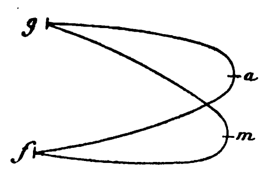
ne varient que d'environ 2 pour 100, on peut les considérer comme étant approximativement constantes. Si l'on désigne par k cette déviation invariable, et si a est une constante, on pourra dès lors poser $e + r_1 l = ak$ pour la pression située entre ces limites. Si l'on nomme x la déviation variable, entre les mêmes limites de la série 1, et si b est une autre constante, on peut écrire $e - r_1 l = bx$, d'où l'on conclut $e = \frac{ak + bx}{2}$ et $r_1 l = \frac{ak - bx}{2}$. Les observations montrant que x augmente rapidement avec la raréfaction, on obtient les résultats suivants de ces deux séries d'observations : *Si l'on prend pour point de départ le degré de densité de l'air auquel le courant induit présente son maximum, la force électromotrice* E *augmente avec l'accroissement ultérieur de la raréfaction, tandis que, au contraire, la résistance électrique de l'air subit une diminution continue pendant le même temps.* Dans l'espace d'air raréfié dont on se servait ici, la résistance de l'air diminuait approximativement d'une quantité égale à l'accroissement de la force électromotrice quand on augmentait la raréfaction de l'air.

Si l'on rend la distance l entre les électrodes plus grande que ce n'était le cas dans les expériences précédentes, la diminution de $r_1 l$, toutes les autres conditions restant égales, devra, quand on diminue la densité, évidemment être plus grande que lorsque l est plus petit. Il peut donc facilement arriver, si l est suffisamment grand, que $r_1 l$ subisse, quand on augmente la raréfaction, une diminution supérieure à l'accroissement de e, et que, par suite, la somme $e + r_1 l$ continue à diminuer avec la pression. En ce cas, le maximum du courant induit, s'il se produit un maximum, se trouvera à une pression inférieure à celle des observations précédentes. Dans les expériences de Morren, la distance entre les électrodes comportait 240^{mm}, et il faut très probablement attribuer à cette cause la cir-

constance qu'il trouva le maximum du courant à une pression aussi basse que 1^{mm} ou légèrement au-dessous.

Pour déterminer les variations de la somme $e + r_1 l$ à des pressions diverses de l'air, on se servit encore d'un autre procédé, incapable cependant de donner un résultat aussi exact que les expériences avec le courant induit. On employa à cet effet un micromètre à étincelle, composé de deux boules de laiton introduites dans un tube de verre plus large, boules dont l'une pouvait être rapprochée ou éloignée à volonté de l'autre à l'aide d'une vis micrométrique, la distance qui les séparait se lisant au moyen d'une échelle graduée. Le micromètre à étincelles et le tube de verre, avec électrodes d'aluminium, employés dans l'expérience précédente, furent reliés à l'électrophore de la manière indiquée par la *fig.* 3 ci-jointe. La distance entre

Fig. 3.



les électrodes était toutefois maintenant de 30^{mm}, et non de 5^{mm} comme aux expériences précédentes. Du point g, relié à l'un des peignes récepteurs de l'électrophore, partent deux fils conducteurs se rendant à la boule de métal f, la même que celle désignée sous cette lettre dans la *fig.* 1. A l'un des fils est inséré, en a, le tube de verre qui doit contenir de l'air raréfié, et à l'autre est placé, en m, le micromètre à étincelles. Quand la distance était grande entre les boules du micromètre, la décharge passait exclusivement par l'espace d'air raréfié; si, au contraire, on les rapprochait d'une quantité suffisante, la décharge ne passait qu'en m, par le micromètre à étincelles. La distance

fut maintenant réglée de manière que les décharges successives passassent tantôt par a, tantôt par m. Pour ces cas, la somme $c + r_1 l$ mentionnée était considérée égale dans les deux tubes, et la distance entre les boules, laquelle constituait une mesure de la somme précitée, était lue sur l'échelle. On obtint les résultats suivants :

Expérience 3 :

Pression de l'air.	Distance entre les boules.
mm	mm
46,5	1,31
25,1	1,31
17,5	1,36
13,0	1,25
6,4	1,14
4,0	1,10
2,3	1,10
0,8	1,15
0,007	2,33

Expérience 4. — On remplaça dans cette expérience les électrodes d'aluminium par des électrodes de platine, et leur distance respective fut portée à 30^{mm}. On trouva les distances suivantes entre les boules du micromètre suivant la modification de la pression de l'air dans l'espace d'air raréfié.

Pression de l'air.	Distance entre les boules.
mm	mm
117,5	1,30
91,2	1,20
68,3	1,15
21,0	1,15
14,1	1,12
8,0	1,10
6,1	0,95
3,0	1,00
2,38	1,05
0,2	1,40

Dans ces deux dernières séries, le minimum se trouve plus bas que pour la série 2, savoir, dans la première, entre une pression de 2^{mm} et de 4^{mm}, et, dans la seconde, à 6^{mm}. Il faut probablement attribuer ce fait à ce que la distance entre les électrodes n'était pas de 5^{mm}, comme dans la série 2, mais de 30^{mm}. Si, du reste, on augmente la pression du minimum à un degré supérieur, la valeur augmente plus promptement quand la distance est plus grande que quand elle plus petite.

Expérience 5. — L'objet de cette expérience était de déterminer si la force électromotrice *e* est dépendante de la quantité d'électricité traversant l'étincelle dans l'espace d'air raréfié. Les électrodes se composaient de fils de platine, entre lesquels la distance comportait 30^{mm}. Pression de l'air : $1^{mm},8$. En insérant en *w* (*fig.* 1) un rhéostat dans le fil qui se rendait au galvanomètre, on obtenait une déviation de $12^{div},6$ de l'échelle; si, au contraire, le rhéostat était placé, en *p*, dans le fil se rendant à l'étincelle, la déviation ne s'élevait plus qu'à $7^{div},1$ d'échelle. Quand le rhéostat était exclu du circuit, la déviation comportait jusqu'à 42^{div} d'échelle. Si l'on intercalait le rhéostat en *w*, la quantité d'électricité passant par l'étincelle était naturellement plus grande que quand la même résistance était installée en *p*, quoique la résistance totale du circuit fermé fût la même dans les deux cas. *Par conséquent, la force électromotrice augmente avec la quantité d'électricité qui traverse l'étincelle. Ces observations montrent en outre,* comme l'on pouvait, du reste, s'y attendre, *que l'intensité du courant diminue si l'on insère une résistance dans le circuit fermé.*

Pour le cas où un courant constant, venant, par exemple, d'une pile galvanique douée d'une puissance suffisante, traverse l'espace d'air raréfié, et y produit une force électromotrice *e*, il faut se garder de tirer, du résultat précédent, la conclusion que *e* augmente ou diminue avec l'in-

tensité du courant. J'ai démontré, tout au contraire, dans une recherche précédente sur la force électromotrice de l'arc voltaïque, que la force précitée est indépendante de l'intensité du courant auquel l'arc est dû. C'était uniquement dans le cas où l'on se servait d'un courant si faible qu'il était tout juste à même de produire un arc que la force électromotrice paraissait avoir diminué d'une minime quantité pour 100 (1). S'il en est autrement lorsque les expériences portent sur l'étincelle électrique, cela doit dépendre d'autres conditions. Quand, sous la forme de décharges discontinues, l'électricité traverse l'espace d'air raréfié, et que la quantité d'électricité qui a passé de la manière indiquée dans l'expérience précédente est augmentée ou diminuée, il se peut que non seulement la durée des étincelles séparées, mais aussi les courbes indiquant l'augmentation de l'électricité au commencement de la décharge et son décroissement à la fin de cette dernière, subissent des modifications. La force électromotrice *e* dépend très probablement de ces circonstances, et ne se trouve pas en relation directe avec la quantité même de l'électricité.

En 1868 déjà, lors de mes premières recherches sur la force électromotrice de l'étincelle électrique, j'avais trouvé que les déviations deviennent plus petites si l'on insère une bobine d'induction dans le circuit conduisant au galvanomètre. Dans ces expériences, l'étincelle était formée dans un espace rempli d'air. Des deux courants induits dus au passage de la décharge par la bobine, celui qui traversait l'étincelle dans la même direction que la décharge était donc seul en état de pénétrer l'étincelle, ou peut-être, pour m'exprimer plus correctement, ce courant traversait l'étincelle avec plus de facilité que le courant induit la traversant en sens contraire de la décharge. Comme il

(1) *Pogg. Ann.*, t. CXXXIII, p. 353. — *Ph. Mag.* (4), t. XXXV.

pouvait y avoir de l'intérêt à constater quels seraient les résultats d'une diminution de la pression de l'air dans l'espace où se produisait l'étincelle, il fut procédé à l'expérience suivante.

Expérience 6. — En *w* (*voir* la *fig.* 1), fut insérée une bobine d'induction composée d'un fil de cuivre entouré de gutta-percha, et enroulé en 40 tours de spire, puis l'on observa la déviation produite. On enleva ensuite la bobine d'induction, que l'on remplaça par un fil d'argentan ayant à peu près la même résistance que celle de la bobine d'induction, et la déviation obtenue fut observée de la même manière qu'auparavant. Quand il ne se formait aucune étincelle entre *c* et *d*, et que la décharge entière se partageait, par suite, entre le galvanomètre et le pont, la déviation comportait $1^{\text{div}},5$ d'échelle. On obtint de la sorte la série suivante à des pressions d'air différentes.

Pression de l'air.	Déviations sans bobine.	Déviations avec bobine.	Différences.
mm	mm	mm	mm
0,24	1,75	1,85	+ 0,10
0,99	27,25	50,05	+ 22,80
1,55	23,55	37,15	+ 13,60
2,70	23,0	17,65	— 5,35
3,20	21,0	9,80	— 11,20
4,50	4,55	0,95	— 3,60
6,00	7,05	2,25	— 4,80
8,65	5,95	1,85	— 4,10

Il y a quelques circonstances importantes à observer dans cette série, laquelle était parfaitement conforme à une autre série qui n'est pas reproduite ici. Les déviations sans bobine d'induction augmentent en grandeur d'une pression de $4^{\text{mm}},50$ à $0^{\text{mm}},99$. La valeur $e - r_1 l$ subit donc une augmentation continue de la première

limite à la seconde. Or, entre ces limites, l'expression $e + r_1 l$ est à peu près constante suivant les séries 3 et 4. Il suit de là que e croît d'une façon continue entre les limites en question, tandis que $r_1 l$ subit au contraire une diminution continue. Si la pression descend à $0^{mm},24$, la somme $e + r_1 l$ augmente d'une façon notable suivant les séries 3 et 4. Or, quand on accroît la résistance du courant *kcdh* (voir *fig.* 1), la quantité d'électricité qui traverse l'espace d'air raréfié diminue, et il suit de là, suivant la série 5, que les déviations diminuent aussi. C'est là qu'il faut chercher la raison du fait qu'à la pression d'air de $0^{mm},24$ la déviation ne s'élève qu'à $1^{div},75$ de l'échelle. Cette série donne par suite le même résultat que l'expérience 1.

Les observations obtenues quand une bobine d'induction était insérée dans le circuit en w ou en p fournirent, au contraire, un résultat partiellement inattendu. Les déviations diminuèrent pour une pression entre les limites de $8^{mm},65$ et de $2^{mm},70$. Des deux courants d'induction, allant en sens contraire, dus au passage du courant de décharge par la bobine, celui qui traverse l'étincelle en sens inverse du courant de disjonction, et par suite aussi les spires du galvanomètre en sens opposé de ce courant, a la propriété de s'affirmer à titre principal ou exclusif. L'étincelle agit donc comme une espèce de soupape ; elle laisse passer l'un des courants d'induction, mais non l'autre, ou apporte du moins un obstacle plus grand au passage de l'un des courants qu'au passage de l'autre. Cela est parfaitement conforme à ce que j'ai trouvé être le cas lorsque l'étincelle est formée dans un espace rempli d'air (1). C'était au contraire l'opposé qui se présentait

---

(1) *Bulletin* (*Ofversigt*) *des travaux de l'Académie des Sciences pour* 1868. — *Pogg. Ann.*, t. CXXXVI. — *Annales de Chimie et de Physique* (4), t. XVII. — *Phil. Mag.* (4), t. XXXVIII.

à des pressions inférieures à $2^{mm},7$: les déviations devenaient alors plus grandes, c'est-à-dire que le courant le plus fort était celui qui traversait l'étincelle dans la *même* direction que le courant de disjonction. Cette propriété remarquable de l'étincelle dans l'espace d'air raréfié pourrait mériter une étude plus spéciale au moyen d'une recherche particulière.

Quand le courant de décharge passe par la bobine du galvanomètre, il se produit naturellement aussi dans cette bobine deux courants d'induction allant en sens contraire. Pour empêcher l'action de ces courants sur l'aiguille aimantée, il suffit d'insérer un fil de métal d'une résistance suffisante comme pont devant la bobine du galvanomètre ; en effet, la résistance de ce pont pouvant être beaucoup plus petite que la résistance totale de l'espace d'air raréfié, les courants induits, qui sont d'égale grandeur, mais de direction opposée, passent presque exclusivement par le pont et suppriment par suite leur action sur l'aiguille aimantée. On se convainquit, par le simple procédé suivant, que leur effet sur l'aiguille devenait effectivement insensible. Une bobine d'induction, à peu près de la même condition et de la même grandeur que celle du galvanomètre, fut installée en w. On vit alors les déviations diminuer considérablement si la pression était plus grande, mais augmenter quand la pression était plus petite. Quand, au contraire, on plaçait comme pont un fil de métal d'une résistance convenable devant la bobine d'induction, les déviations devenaient parfaitement égales, soit que la bobine d'induction fût insérée dans le circuit ou qu'elle en fût exclue. Comme, dans toutes les expériences, la bobine du galvanomètre était toujours munie d'un pont offrant une résistance convenable, le courant induit n'exerçait par conséquent aucune influence sensible sur les résultats obtenus.

Le courant électrique dû au passage de la décharge par

l'espace d'air raréfié a été exprimé par $\frac{e - r_1 l}{m}$, en conformité des raisons données dans les pages précédentes. Il y a lieu d'observer à cet égard que m, c'est-à-dire la résistance de la partie du circuit composée de fils métalliques, est infiniment petit par rapport à la résistance $r_1 l$ de l'air raréfié. L'expérience suivante a prouvé que le courant en question ne peut pas être calculé d'après la formule ordinaire de Ohm, $\frac{e}{m + r_1 l}$, ou bien, m pouvant être négligé comparativement à $r_1 l$, d'après la formule $\frac{e}{r_1 l}$.

Expérience 7. — Deux tubes de verre parfaitement semblables, munis à leurs extrémités d'électrodes consistant en fils de platine, furent reliés à la pompe pneumatique à mercure, de façon que la pression de l'air fût égale dans tous les deux. Les électrodes étaient recouvertes de tubes de verre jusqu'à la distance de 1^{mm} de leurs extrémités. La distance entre les électrodes comportait 5^{mm} dans l'un des tubes, et 6 fois cette somme, soit 30^{mm}, dans l'autre. Quoique les électrodes eussent été rendues aussi égales que possible, par suite d'une raison inconnue, la force électromotrice du tube, où la distance entre les électrodes s'élevait à 30^{mm}, était plus grande que dans l'autre. On obtint avec ces deux tubes les déviations suivantes à des pressions différentes de l'air :

Pression de l'air.	Déviations.	
	Distance 30^{mm}.	Distance 5^{mm}.
mm	mm	mm
0,23	5,6	2,6
0,73	17,8	14,5
1,15	16,9	16,1
2,13	5,5	9,1
5,40	3,2	5,8
8,13	1,6	2,2

Ainsi, aux pressions inférieures, allant de $0^{mm},23$ à $1^{mm},15$, le courant du tube, dans lequel la distance entre les électrodes comportait 30^{mm}, était plus grand que celui de l'autre tube ; c'était au contraire l'opposé qui avait lieu de la dernière des pressions mentionnées à celle de $8^{mm},13$. Si l'on nomme e la force électromotrice du tube avec 5^{mm} de distance entre les électrodes, et e_1 celle de l'autre tube; si l'on désigne ensuite par $r_1 l$ la résistance du gaz dans le premier tube, et conséquemment par $6 r_1 l$ la force de résistance du second, on aura, d'après la loi de Ohm, $\frac{e}{r_1 l}$ et $\frac{e_1}{6 r_1 l}$. Les observations données ci-dessus montrent qu'à une pression de $0^{mm},73$, par exemple, $\frac{e}{6 r_1 l} > \frac{e}{r_1 l}$. Si l'on passe de là à une pression plus considérable, comme par exemple à $5^{mm},4$, e_1 et e devront être modifiés dans la même proportion, et par suite leur grandeur a cette pression exprimée par pe_1 et pe, cas auquel, d'après ce qui précède, p est inférieur à l'unité. Les résistances se modifient de la même manière en $n 6 r_1 l$ et $n r_1 l$, où n désigne un chiffre supérieur à l'unité. On obtient donc, à la pression supérieure, $\frac{pe_1}{n 6 r_1 l}$ et $\frac{pe}{n r_1 l}$; mais, quelques chiffres que représentent p et n, d'après ce qui a été dit plus haut, la première fraction doit être supérieure à la dernière. Les observations montrent, par contre, que la déviation, à une pression de $5^{mm},4$ par exemple, est plus petite quand les électrodes sont à une plus grande distance l'une de l'autre que lorsqu'elles sont plus rapprochées. La loi de Ohm, dans sa forme originaire, n'est donc pas applicable aux cas où le courant passe par un corps gazeux.

Quand, au contraire, les intensités de courant sont proportionnelles à $e - r_1 l$ et $e_1 - 6 r_1 l$, il n'existe aucune contradiction dans la circonstance qu'à la basse pression $e_1 - 6 r_1 l > e - r_1 l$, en même temps qu'à la pression supérieure $pe_1 - n 6 r_1 l < pe - n r_1 l$.

Expérience 8. — Dans cette expérience sur le passage de l'électricité par l'air raréfié, l'une des électrodes consistait en un fil d'aluminium et la seconde en un fil de platine ayant à peu près la même épaisseur que le précédent. La décharge passait alternativement une fois du platine à l'aluminium, et la seconde fois de ce dernier au premier. Dans le circuit était inséré, en *w*, un rhéostat avec une résistance de $21^{\text{ohms}},5$. On obtint de cette façon les résultats suivants :

Pression de l'air.	Déviation, la décharge partant de l'aluminium au platine.	Déviation, la décharge partant du platine à l'aluminium.
mm	mm	mm
2,2	11,65	6,85
3,4	14,35	7,22
3,8	15,05	7,05
6,5	11,90	6,40
24,1	5,10	3,30
35,7	3,55	2,85

Si l'électricité ne traversait pas l'espace d'air raréfié, on obtenait une déviation de $1^{\text{div}},9$ d'échelle, quand la décharge de l'électrophore passait par le circuit du galvanomètre.

Le courant de disjonction était donc toujours plus petit quand la décharge passait du platine à l'aluminium que lorsqu'elle suivait la direction contraire. L'aluminium, comme pôle négatif de la décharge, donne par conséquent un courant de disjonction plus faible qu'un pôle négatif de platine. Comme à des pressions de l'air aussi faibles que les précédentes il n'est pas transporté de particules de métal à l'état gazeux de l'un des pôles à l'autre, l'air entre les pôles ne se trouve pas mélangé de particules étrangères pendant la décharge, et sa résistance $r_1 l$ n'en est dès lors pas dépendante, soit que la décharge passe de l'aluminium au platine ou qu'elle suive la direc-

tion contraire. La cause de la différence entre la grandeur du courant dans l'un et l'autre cas doit donc dépendre de la modification de la force électromotrice *e*. Les expériences qui ont été faites montrent que cette force est dépendante de la nature chimique des pôles, et en outre que les deux pôles jouent à cet égard un rôle essentiellement différent. Ces faits sont conformes aux observations de Hittorf, d'après lesquelles un courant induit traversant un espace d'air raréfié éprouve, au pôle négatif, une résistance notable, plus petite cependant si ce pôle consiste en aluminium que s'il est de platine [1]. Or, comme on l'a vu par ce qui précède, l'obstacle que rencontre le courant au pôle négatif ne se compose pas d'une résistance électrique dans la signification usuelle de ce terme, mais d'une force électromotrice tendant à envoyer un courant en sens contraire du courant principal.

On a observé que le pôle négatif est fortement échauffé dans un espace d'air raréfié, et que, toutes les autres circonstances restant égales, cet échauffement augmente avec la raréfaction de l'air. J'ai prouvé, dans un précédent travail, que, lorsqu'un courant traverse un électromoteur en sens opposé au courant que celui-ci tend à produire, il en résulte un développement de chaleur proportionnel à la force électromotrice multipliée par l'intensité du courant [2]. Or, comme, d'après ce qui précède, la force électromotrice *e* qui se trouve dans l'étincelle augmente avec la raréfaction, il s'ensuit que la quantité de chaleur développée au pôle négatif doit augmenter quand la raréfaction augmente, ce qui est conforme aux résultats de l'expérience. Il y a lieu de faire observer ici que, dans l'arc voltaïque, c'est le pôle positif qui est le plus forte-

---

(1) *Pogg. Ann.*, t. CXXXVI, p. 25 (1869).

(2) *Mémoires* (*Handlingar*) *de l'Académie Royale des Sciences de Suède*, t. XIV (1876). — *Pogg. Ann.*, t. CLIX. — *Phil. Mag.* (5), t. III. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XVIII, p. 463.

ment chauffé, d'où l'on peut être autorisé à conclure que la force électromotrice existant, suivant des preuves irréfutables, dans l'arc voltaïque, a sa place propre au pôle positif. Cette force n'est pas de nature thermo-électrique, et elle n'est pas produite, comme l'admet M. Le Roux [1], par la circonstance que l'un des pôles est plus fortement échauffé que l'autre ; c'est au contraire la force électromotrice qui est la cause de l'échauffement. Il a été prouvé que la force continue à exister, même si l'on chauffe avec un bec de Bunsen ou d'une autre façon le pôle négatif de l'arc voltaïque, de façon qu'il devienne encore plus chaud que le pôle positif [2].

Les recherches dont je viens de donner le résumé rapide confirment donc à tous égards les résultats auxquels m'a conduit déjà mon examen des observations d'autres physiciens sur le passage de l'électricité par des gaz raréfiés. Le maximum subi par l'intensité du courant à une certaine pression de l'air, quand un courant traverse un espace d'air raréfié, n'est dû, en aucune façon, comme on l'a généralement admis, à la raison que la résistance $r_1 l$ de l'air a son minimum à cette pression, et qu'elle augmente ensuite en grandeur avec l'accroissement de la raréfaction, mais bien à ce qu'elle peut se représenter par une somme $e + r_1 l$, qui possède alors sa valeur minima. Avec la continuation de la raréfaction, la résistance $r_1 l$ continue à diminuer, tandis que e croît incessamment. La circonstance mentionnée ci-dessus relativement au courant induit, savoir que ce courant possède son maximum de valeur à une certaine pression de l'air, ne fournit par suite aucun appui à l'allégation que, dans l'air fortement raréfié ou dans le vide, la résistance est assez grande pour

(1) *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCII, p. 710 (1881).

(2) *Bulletin* (*Ofversigt*) *des travaux de l'Académie des Sciences de Suède pour* 1868, p. 12. — *Pogg. Ann.*, t. CXXXIV. — *Phil. Mag.*, t. XXXVI.

empêcher le courant de traverser ce dernier. Ce n'est pas ici la résistance du gaz, mais la force électromotrice e, augmentant avec la raréfaction et liée aux électrodes, qui porte obstacle au passage du courant. Tout milite en faveur de l'admission que le vide oppose une résistance très faible à la propagation de l'électricité. On peut donc, sans l'emploi d'électrodes, par induction à distance ou par frottement à la surface d'un tube dans lequel l'air a été suffisamment raréfié pour rendre impossible le passage d'un fort courant d'induction entre les électrodes, provoquer sans peine dans ce tube un mouvement électrique assez considérable pour y produire un développement sensible de lumière. Or cela ne se pourrait pas si le gaz fortement raréfié ou le vide était un isolateur.

RECHERCHES RELATIVES AU PROTOXYDE D'ÉTAIN ET A QUELQUES-UNS DE SES COMPOSÉS;

PAR M. ALFRED DITTE.

I. — HYDRATES DE PROTOXYDE D'ÉTAIN.

Lorsqu'on précipite par la potasse ou par la soude une dissolution de protochlorure d'étain, on obtient un précipité blanc d'hydrate de protoxyde qui se rassemble avec facilité, et qu'on peut laver aisément par décantation, tant que la liqueur contient du sel marin ou du chlorure de potassium en dissolution. Il n'en est pas de même quand le lavage devient plus complet: l'oxyde d'étain demeure alors longtemps en suspension, et le liquide reste trouble et laiteux pendant plusieurs jours. L'emploi d'un filtre est incommode, car cet oxyde en bouche les pores à la façon des matières gélatineuses; il faut du reste, dans cette préparation, éviter de laisser même des traces d'alcali libre, qui, nous le verrons plus loin, serait une cause lente, mais sûre de décomposition de l'hydrate. Aussi est-il préférable, quand on veut de l'hydrate blanc, d'opérer la précipitation à l'aide de l'ammoniaque, qui n'a pas d'action sur lui.

L'hydrate parfaitement blanc qu'on obtient dans ces différentes circonstances est peu stable; on doit le conserver sous une couche d'eau, si l'on veut éviter qu'il ne s'altère: sans cette précaution, les parties adhérentes au flacon et même la couche supérieure du produit se changent en une matière brun grisâtre qui contient moins d'eau que l'hydrate blanc. Celui-ci, placé dans le vide à 14°, se dessèche en une poudre jaune brun, non cristallisée, renfermant 22,94 pour 100 d'eau et 77,06 d'oxyde d'étain, ce qui correspond à la formule $SnO, 2HO$; étalé en couche mince dans une capsule de porcelaine et chauffé à 110°

environ, il se transforme en petites écailles brunes qui se réduisent facilement en une poudre jaune un peu rougeâtre; elle n'est pas cristallisée, mais c'est un hydrate bien défini, qui renferme 8,87 d'eau pour 91,13 d'oxyde d'étain, ce qui conduit à lui attribuer la formule 3 SnO, 2HO.

Ces hydrates, soumis à l'action de la chaleur, perdent leur eau en décrépitant et laissant de l'oxyde anhydre, qui, au contact de l'air, s'oxyde, brûle et devient bioxyde d'étain.

L'oxyde hydraté blanc, mis en suspension dans l'eau et bouilli avec elle, commence à s'attaquer au bout d'une heure ou deux d'ébullition ; un voile noir très léger apparaît à la surface du liquide et augmente peu à peu, mais, même après plusieurs heures, une faible quantité seulement de l'hydrate est décomposée; il s'est produit de l'oxyde anhydre noir, terne et sans apparence de cristallisation. Il est cependant possible de transformer cet hydrate en oxyde cristallisé, et cela de plusieurs manières que nous allons successivement examiner.

II. — Action du protochlorure d'étain sur l'hydrate de protoxyde.

Nous venons de dire que de l'hydrate de protoxyde d'étain très pur mis en suspension dans de l'eau distillée peut être porté à l'ébullition pendant plusieurs heures sans se modifier. Il n'en est plus de même si on laisse tomber dans le mélange un cristal de protochlorure d'étain; on voit, au bout de quelques instants, l'hydrate se colorer en rose, puis en rouge; bientôt il se fonce et devient tantôt vert tantôt noir; dans tous les cas, au bout de quelques minutes d'ébullition, tout l'hydrate est transformé en oxyde anhydre cristallisé. Si l'on continue alors à ajouter des cristaux de protochlorure, l'oxyde anhydre blanchit graduellement; peu à peu il se change en une poudre cristalline blanche et

lourde qui se réunit au fond du ballon, si bien qu'au premier abord il semble qu'on ait régénéré le précipité blanc primitif, dont la densité se serait simplement accrue un peu par l'ébullition. Or il n'en est rien ; mais, pour se rendre compte de ce qui se passe, il convient d'examiner tout d'abord l'action que l'eau exerce sur le protochlorure d'étain.

1° Le protochlorure d'étain se dissout en grande quantité dans l'eau froide, et avec un notable abaissement de température ; en même temps il se décompose ; la liqueur, fortement acide, contient plus d'acide chlorhydrique que la quantité correspondant au protochlorure dissous, et il se produit un précipité blanc gélatineux qui trouble la dissolution. Si l'on chauffe la liqueur, ce précipité augmente, en même temps il se rassemble mieux et se dépose, et si on le fait bouillir avec la dissolution dans laquelle il a pris naissance, il jaunit légèrement, mais sans cristalliser. Il ne se décompose pas dans ces circonstances, le liquide dans lequel il se trouve étant assez riche en chlorure d'étain et acide chlorhydrique pour ne pas permettre sa dissociation par l'eau ; c'est un oxychlorure d'étain qui renferme :

SnO	64,96
SnCl	22,50
HO	12,54
	100,00

nombres qui conduisent à lui attribuer la formule SnCl, 4SnO, 6HO.

2° Cet oxychlorure n'est d'ailleurs pas le seul qui puisse se produire. Si, après l'avoir mis en suspension dans l'eau, on lui ajoute une certaine quantité de chlorure d'étain, on le voit bientôt se transformer en une poudre blanche lourde et cristalline ; celle-ci se dissout dans la liqueur où elle a pris naissance notablement mieux à l'ébullition qu'à la température ordinaire, et par refroidissement elle se dépose

sous la forme de petites paillettes blanches nacrées et transparentes qui contiennent

SnCl	41,77
SnO	45,78
HO	12,45
	100,00

d'où la formule 2SnCl, 3SnO, 6HO.

Les cristaux d'oxychlorure d'étain se dissolvent très aisément à froid dans les acides étendus. Ils sont très peu solubles dans l'eau froide qui les altère à peine, mais à mesure que la température s'élève, et à l'ébullition en particulier, les choses se passent tout autrement. Dans ces conditions, la dissociation de l'oxychlorure par l'eau est rapide; celle-ci enlève du protochlorure d'étain, devient fortement acide, et le protochlorure lui-même est décomposé en partie ou en totalité; la liqueur étant assez étendue pour que tout l'oxychlorure soit décomposé, de l'oxyde d'étain se sépare, et, dans ces circonstances, il est anhydre et cristallisé (tantôt vert, tantôt noir). On voit qu'au bout de quelque temps d'ébullition avec l'eau pure l'oxychlorure est entièrement détruit; il reste à sa place de l'oxyde anhydre cristallisé et une liqueur renfermant de l'acide chlorhydrique et du protochlorure d'étain dissous.

3° Si, au lieu de traiter cet oxychlorure par de l'eau qui le décompose, on fait agir sur lui une dissolution de protochlorure d'étain, on constate qu'il s'y dissout, et cela d'autant mieux que la dissolution est plus chaude et plus concentrée; cependant, quand la liqueur atteint un certain degré de concentration, les cristaux s'altèrent, et peu à peu ils disparaissent en laissant à leur place une masse blanche gélatineuse. Celle-ci ne peut être lavée sans changer de nature; séchée sur de la porcelaine dégourdie, elle offre l'aspect d'une matière jaunâtre, cornée, translucide, entièrement soluble à froid dans les acides étendus ainsi que dans très peu d'eau,

mais une plus forte quantité de ce liquide la détruit. C'est un nouvel oxychlorure plus riche que les précédents en chlorure d'étain ; purifié aussi bien que possible sur des plaques de porcelaine, il présente une composition qui se rapproche beaucoup de SnCl, SnO, 4HO, comme le montrent les nombres ci-dessous :

		Théorie.
SnCl........	48,32	47,84
SnO........	34,08	33,92
HO....	17,60	19,24
	100,00	100,00

Cet oxychlorure se dédouble au contact de l'eau suivant les lois habituelles, mais il est soluble dans une liqueur assez riche en protochlorure d'étain pour ne pas le décomposer. Si, par exemple, on mélange une solution concentrée de ce protochlorure avec une petite quantité d'oxyde hydraté, il se forme de l'oxychlorure qui se dissout et qui ne se décompose pas à l'ébullition ; mais si l'on étend d'eau cette liqueur ou qu'on lui ajoute de nouvel hydrate, on voit bientôt se déposer de l'oxyde anhydre, et en quantité variable avec le degré de concentration de la liqueur.

L'oxyde anhydre prend également naissance quand on fait bouillir l'oxychlorure Sn Cl, 4SnO, 6HO avec de l'oxyde hydraté.

Ces faits une fois établis, il devient possible de comprendre ce qui se passe quand on fait agir une très petite quantité de protochlorure d'étain sur du protoxyde hydraté : d'une part, il tend à se former un oxychlorure stable, et cela avec un dégagement de chaleur, car l'oxychlorure cristallisé, 2SnCl, 3SnO, 6HO, par exemple, se produit directement dans les liqueurs assez riches en protochlorure ; sa formation sera donc conforme au principe du travail maximum ; d'autre part, l'oxychlorure sera immédiatement décomposé par la liqueur trop étendue en acide chlorhydrique libre,

chlorure d'étain et oxyde, qui, comme on l'a vu, se dépose alors sous la forme de cristaux; l'acide chlorhydrique libre formera de nouveau une petite quantité d'oxychlorure au dépens de l'hydrate de protoxyde d'étain plus facilement attaquable que l'oxyde anhydre et celle-ci sera décomposée à son tour en oxyde anhydre, chlorure, et acide mis en liberté, et ainsi de suite. On comprend dès lors que grâce à des réactions successives ayant lieu entre des quantités excessivement petites de matière, tout l'oxyde hydraté puisse devenir en un temps très court anhydre et cristallisé, en passant par l'état intermédiaire d'oxychlorure.

Si, une fois la transformation effectuée, on ajoute peu à peu du chlorure d'étain à la liqueur, dès que celle-ci en contient plus que la proportion nécessaire pour rendre possible l'existence d'un oxychlorure, celui-ci se formera aux dépens de l'oxyde anhydre qui, par des additions successives de chlorure d'étain, se transformera peu à peu en cristaux blancs de $2 SnCl, 3 SnO$. Si l'on continue encore à ajouter du chlorure d'étain, on arrivera bientôt à un degré de concentration compatible avec l'existence de l'oxychlorure $SnCl, SnO$; alors il prendra naissance, et, si la proportion de chlorure dissous est suffisante, il restera comme résultat définitif de l'opération.

Il est à signaler une cause de trouble dans l'étude de ces réactions : le protochlorure d'étain absorbe avec une très grande facilité l'oxygène de l'air, en donnant des combinaisons gélatineuses dans lesquelles interviennent le bioxyde ainsi que le bichlorure d'étain ; ces matières, soumises à l'action de l'eau, ne peuvent donner du protoxyde, mais seulement un précipité d'hydrate stannique plus ou moins pur. Lors donc qu'on opère au contact de l'air, il peut arriver que, dans les conditions qui viennent d'être indiquées, l'hydrate d'oxyde d'étain, au lieu de se transformer totalement en oxyde anhydre, laisse une liqueur plus ou moins trouble et blanche; c'est qu'alors il s'est

produit, aux dépens de l'oxygène de l'air, une faible quantité d'hydrate stannique qui, lui, ne peut donner de protoxyde en se déshydratant.

III. — Action de l'acide chlorhydrique sur l'hydrate de protoxyde d'étain.

Quand on ajoute à de l'hydrate d'étain en suspension dans l'eau bouillante une goutte d'acide chlorhydrique pur, on voit une partie de l'oxyde se dissoudre au point où l'acide est tombé, et presque instantanément la couleur de l'hydrate se modifie; au bout de quelques instants tout est transformé en oxyde cristallisé.

Si la quantité d'acide chlorhydrique ajoutée est un peu plus grande, la même transformation a lieu, mais elle est incomplète, et il reste dans la liqueur un nuage ou un trouble blanc d'autant plus sensible que la proportion d'acide chlorhydrique est plus grande; c'est qu'alors la quantité d'acide chlorhydrique ajoutée a été suffisante pour que le chlorure d'étain formé dans la dissolution rende possible l'existence d'un oxychlorure, et la preuve, c'est qu'en ajoutant de l'eau et faisant bouillir, le précipité blanc disparaît en totalité; il se forme des cristaux olivâtres d'oxyde anhydre très brillants, en paillettes transparentes et d'un éclat argenté.

L'action qu'exerce l'acide chlorhydrique rentre dans le cas précédent, car le premier effet de ce corps au contact de l'oxyde hydraté est de donner du protochlorure en laissant libre seulement la quantité d'acide qui correspond à la dissociation du chlorure d'étain par l'eau dans les conditions de l'expérience; tout se passe donc et devait se passer comme si l'on avait ajouté à la liqueur une petite quantité de chlorure d'étain cristallisé.

IV. — Action du chlorhydrate d'ammoniaque sur l'hydrate de protoxyde d'étain.

Lorsqu'on fait bouillir de l'hydrate d'étain avec une dissolution étendue de chlorhydrate d'ammoniaque, on n'observe rien au premier abord ; mais, au bout de quelque temps d'ébullition, la transformation de l'hydrate commence, sa couleur se fonce, et bientôt l'on n'a plus que du protoxyde cristallisé ; en même temps, la dissolution de sel ammoniac qui, au commencement de l'expérience, bleuissait très légèrement le papier rouge de tournesol, est devenue franchement acide. Voici ce qui s'est passé :

On sait, d'après les recherches de Dibbits (*Bulletin de la Soc. chim.*, XXIII, p. 458), que les sels ammoniacaux en solution aqueuse sont dissociés, et que, si on les fait bouillir, leur solution manifeste bientôt une réaction acide, par suite d'une perte d'ammoniaque. Ce fait est facile à constater avec le chlorure d'ammonium ; dès que sa dissolution a bouilli quelque temps, elle devient acide : donc l'addition de chlorhydrate d'ammoniaque à l'hydrate d'étain revient à mettre une petite quantité d'acide chlorhydrique au contact avec lui.

Il est facile de prouver directement qu'il faut absolument qu'il en soit ainsi pour que la transformation de l'hydrate s'effectue ; pour cela faire, il suffit d'ajouter au mélange de sel ammoniac et d'oxyde d'étain une certaine quantité d'ammoniaque et de faire bouillir ; rien ne se produit tant qu'il se dégage de l'ammoniaque, et si on renouvelle celle-ci à mesure qu'elle se volatilise, on peut continuer indéfiniment l'opération sans voir apparaître d'oxyde cristallisé. Mais si l'on abandonne les choses à elles-mêmes, l'ébullition chassant l'ammoniaque peu à peu, la liqueur devient bientôt faiblement acide, et dès lors la transformation de l'hydrate en protoxyde anhydre commence, pour être terminée au bout de quelques instants.

On conclut de cette expérience que le chlorhydrate d'ammoniaque n'agit que parce qu'il se dissocie, en donnant dans la liqueur de l'acide chlorhydrique qui se comporte comme on l'a précédemment expliqué.

Si, quand la transformation de l'hydrate en oxyde cristallisé est effectuée, on prolonge l'ébullition avec le sel ammoniac, celui-ci continue à se dissocier et perd d'autant plus d'ammoniaque que l'ébullition dure davantage; l'acide chlorhydrique formé attaque l'oxyde d'étain dès qu'il est en quantité supérieure à celle qui correspond à la dissociation du protochlorure, et ce composé prend naissance; mais bientôt il se trouve à son tour en quantité assez grande pour que l'oxychlorure puisse se former; alors la liqueur refroidie donne avec l'oxyde noir cristallisé un précipité blanc d'autant plus abondant que l'ébullition a été plus prolongée. C'est de l'oxychlorure qui était dissous à chaud dans la liqueur, ou bien qui s'est formé par refroidissement d'un liquide qui le décomposait à chaud, mais qui est assez riche en chlorure d'étain pour permettre son existence à la température ordinaire.

Enfin la liqueur refroidie retient toujours une certaine quantité d'étain dissous à l'état de chlorure double d'étain et d'ammoniaque $AzH^4Cl, SnCl, 2HO$, sel que l'on peut obtenir en beaux cristaux par l'union directe de ses deux éléments. Ce sel double est soluble dans l'eau qui le décompose partiellement, surtout à la température d'ébullition, en AzH^4Cl et $SnCl$, et ce dernier à son tour est détruit par l'eau avec dépôt d'oxychlorure.

L'oxyde d'étain anhydre formé par ébullition de l'hydrate avec le chlorhydrate d'ammoniaque n'a pas toujours le même aspect. Dans une solution étendue (à 3 ou 4 pour 100) de chlorhydrate d'ammoniaque, la cristallisation est fort lente et l'oxyde se présente en larges paillettes brillantes, argentées, vert clair et transparentes; la transformation est du reste d'autant plus lente que la liqueur est

plus étendue, ce qui n'a rien de surprenant, puisque, d'après les expériences de Dibbits citées plus haut, la décomposition d'une solution d'un sel ammoniacal à l'ébullition est d'autant plus rapide que la liqueur est plus concentrée. A mesure que la concentration de la liqueur augmente, la rapidité de la transformation s'accroît aussi, mais en même temps la couleur de l'oxyde se fonce; il devient d'abord vert olive clair (dans une liqueur à 10 pour 100), puis vert olive foncé, et dans une solution renfermant 33 de sel pour 100 d'eau il est vert foncé. Il importe de remarquer en outre que, dans une même liqueur, la couleur de l'oxyde anhydre formé est d'autant plus claire qu'on aura opéré sur moins d'oxyde; ainsi, par exemple, une dissolution renfermant 25 pour 100 de chlorhydrate d'ammoniaque donne de l'oxyde olive très clair si on la fait bouillir avec une très petite quantité d'hydrate, et de l'oxyde vert foncé si l'hydrate ajouté est en proportion plus considérable. Ces différences de couleur tiennent du reste à fort peu de chose et ne modifient pas sensiblement les propriétés de l'oxyde cristallisé obtenu; ainsi la densité à 0° de l'oxyde olive très clair est 5,9797, celle de l'oxyde vert foncé 6,1083.

De l'hydrate d'étain abandonné à 40° environ dans une solution saturée de chlorhydrate d'ammoniaque se transforme peu à peu en oxyde anhydre cristallisé, et vert presque noir; en remplaçant l'eau à mesure qu'elle s'évapore, de telle façon qu'il y ait constamment du sel ammoniac non dissous, on voit bientôt l'oxyde cristallisé changer de couleur et devenir une poudre jaune clair non cristallisée et insoluble dans les acides; cette poudre est un hydrate stannique $2SnO^2HO$. L'oxyde anhydre se dissout en partie dans le chlorhydrate d'ammoniaque saturé, pour donner, soit du chlorure d'étain, soit du $SnClAzH^4Cl$; dans tous les cas, cette liqueur, au contact de l'air, absorbe de l'oxygène, et au bout d'un temps assez long tout le

protoxyde d'étain s'est oxydé et transformé en acide stannique, qui dès lors ne subit aucune action de la part du chlorhydrate d'ammoniaque ou de l'oxygène de l'air.

V. — Action des chlorures alcalins sur l'hydrate de protoxyde d'étain.

Ces chlorures, bouillis indéfiniment avec l'hydrate d'étain, ne donnent lieu à aucune transformation ; ils ne se décomposent pas sous l'influence de l'eau comme le sel ammoniac, et ne donnent pas d'acide chlorhydrique libre; or, comme nous l'avons dit, c'est ce dernier qui agit pour opérer la cristallisation que le sel ammoniac détermine.

VI. — Action de l'acide acétique sur l'hydrate de protoxyde d'étain.

L'oxyde d'étain hydraté se dissout dans l'acide acétique étendu de 7 à 8 fois son volume d'eau; si on en ajoute assez pour qu'il en reste un excès, puis qu'on filtre, on obtient une liqueur acide, transparente, qui, évaporée dans le vide à 14° sur de l'acide sulfurique et de la potasse, perd peu à peu son eau et son acide libre. On voit d'abord apparaître sur les parois de la capsule de petites aiguilles, puis au fond, des mamelons formés de cristaux accolés, et finalement tout se prend en une masse blanche formée de cristaux enchevêtrés qui contiennent :

Acide acétique.......	48,88
SnO.............	31,57
Eau.............	19,55
	100,00

C'est donc un biacétate de protoxyde d'étain $2(C^4H^3O^3)SnO, HO, 2HO$ ou $C^4H^3O^3SnO, C^4H^4O^4 2HO$.

Ce sel, soumis à l'action de la chaleur, fond en un liquide jaune clair qui se prend par refroidissement en une masse radiée cristalline et nacrée; chauffée davantage, elle laisse

échapper de l'acide acétique, puis se décompose. L'eau froide le dédouble en acide acétique et en sous-acétate qui se précipite, puis, quand la liqueur est assez riche en acide libre, le biacétate se dissout sans se décomposer, mais il suffit de verser une certaine quantité d'eau froide dans cette dissolution pour y déterminer une décomposition nouvelle; celle-ci est d'ailleurs d'autant plus rapide que la température est plus élevée. Le dépôt blanc de sous-acétate produit par l'eau froide renferme, après dessiccation à 100°:

Acide acétique......	11,49
SnO..............	88,51
	100,00

ce qui lui assigne la formule

$$C^4H^3O^3, 6SnO \quad \text{ou} \quad C^4H^3O^3SnO, 5SnO.$$

Ce sous-acétate se décompose lui-même à l'ébullition en acide acétique et en oxyde anhydre, noir et cristallisé.

Or, si l'on ajoute à de l'hydrate d'étain en suspension dans l'eau bouillante quelques gouttes d'acide acétique, on voit peu à peu l'hydrate cristalliser et se transformer en oxyde anhydre vert ou noir; toutefois la réaction est plus lente qu'avec l'acide chlorhydrique ou le chlorure d'étain. Si, une fois la transformation opérée, on continue à ajouter peu à peu de l'acide acétique, on voit progressivement les cristaux noirs blanchir et se changer en un précipité de sous-acétate, tandis qu'une partie de l'oxyde se dissout à l'état de biacétate d'étain. La dissolution filtrée est, en effet, très riche en étain; l'eau y détermine un précipité blanc de sous-acétate, et, si l'on porte la liqueur ainsi obtenue à l'ébullition, en même temps qu'on voit le dépôt de sous-acétate augmenter, il se transforme, noircit, et finalement, quand la liqueur est bouillante, on

n'a plus, si elle est suffisamment étendue, que de l'oxyde anhydre, soluble dans un excès d'acide acétique.

Une liqueur acide très étendue se comporte de même quand on la met en contact avec un excès d'hydrate d'étain; cette liqueur filtrée et limpide se trouble dès qu'on la chauffe, dépose des flocons blancs, et ceux-ci, quand la dissolution est bouillante, se transforment rapidement en oxyde anhydre cristallisé.

Le mécanisme de cette transformation est tout à fait analogue à celui de la déshydratation de l'hydrate par l'acide chlorhydrique : les quelques gouttes d'acide acétique qu'on ajoute à de l'hydrate d'étain en suspension dans l'eau bouillante forment de l'acétate immédiatement décomposé par l'eau en acide et sous-acétate; ce dernier lui-même se dédouble en abandonnant de l'oxyde qui, dans ces conditions, est anhydre et cristallisé. Or, d'un côté, la combinaison de l'oxyde et de l'acide dégageant de la chaleur, l'acétate tend à prendre naissance, de l'autre, ce sel est immédiatement détruit par l'eau; il y a donc là encore succession de réactions inverses entre des quantités très petites de matière; mais, comme l'oxyde hydraté est plus facilement attaqué par l'acide acétique que l'oxyde anhydre, c'est à ses dépens que se formera sans cesse l'acétate, que l'eau détruit à mesure en donnant de l'oxyde anhydre. Ainsi, de proche en proche, l'hydrate se transformera totalement et rapidement en oxyde anhydre cristallisé.

On peut admettre d'une façon générale que les acides donnant avec le protoxyde d'étain des sels décomposables par l'eau en acide et sous-sels, eux-mêmes destructibles en acide et oxyde, détermineront à l'ébullition la transformation de l'hydrate en oxyde anhydre cristallisé; dans le cas contraire, cette transformation n'aura pas lieu, comme nous allons le constater.

VII. — Action de l'acide nitrique sur l'hydrate d'étain.

L'acide nitrique étendu et froid dissout aisément l'hydrate d'étain, et si, après avoir ajouté un excès de cet oxyde, on filtre la liqueur, on a une dissolution fortement acide, dans laquelle l'eau ne donne pas de précipité et qui, par l'action de la chaleur, se trouble avec formation d'acide stannique hydraté. L'analyse de la liqueur primitive montre qu'elle renferme des quantités rigoureusement équivalentes d'acide et d'oxyde : donc le nitrate d'étain n'est pas décomposé par l'eau, et si dans l'hydrate d'étain en suspension dans l'eau bouillante on verse quelques gouttes d'acide azotique, les réactions inverses successives dont il a été parlé plus haut ne pouvant avoir lieu, l'oxyde hydraté ne se transforme pas en cristaux anhydres.

La dissolution de nitrate de protoxyde d'étain peut être évaporée dans le vide sans se troubler et la liqueur amenée à consistance sirupeuse; si alors on laisse rentrer l'air de telle façon que l'évaporation soit beaucoup plus lente, on finit par avoir une masse transparente légèrement opaline, qui devient de plus en plus consistante et dure; elle est très facilement soluble dans l'eau froide et la solution présente tous les caractères des sels de protoxyde d'étain. Si on essaye de la dessécher davantage, elle détone spontanément, tout d'un coup, et se transforme en une masse blanche très légère, dont le volume est au moins dix fois celui de la substance non décomposée, l'azotate de protoxyde d'étain s'est détruit, et il suffit que la réaction ait lieu en un seul point pour que, grâce à l'échauffement qui se produit, celle-ci s'étende instantanément à toute la masse; le protoxyde d'étain passe à l'état de bioxyde qui se combine à de l'acide azotique pour donner le composé blanc volumineux qui renferme :

SnO^2	60,48
AzO^5	20,21
HO	19,31
	100,00

nombres concordant avec la formule $AzO^5, 2SnO^2, 6HO$. Cette substance blanche et neigeuse n'est pas cristallisée ; elle est insoluble dans l'eau, qui ne lui enlève pas son acide azotique, mais celui-ci se dégage sous l'influence de la chaleur, en laissant un résidu d'acide stannique pur.

VIII. — Action de l'acide sulfurique sur le protoxyde d'étain.

1° L'hydrate d'étain se dissout facilement dans l'acide sulfurique étendu à la température ordinaire ; la dissolution, agitée avec un excès d'acide et filtrée, est fortement acide, incolore et transparente ; évaporée dans le vide sur de l'acide sulfurique, elle ne tarde pas à déposer des cristaux de sulfate de protoxyde d'étain anhydre SnO, SO^3. Ceux-ci se dissolvent aisément dans l'eau froide, mais elle les décompose partiellement ; de l'acide sulfurique se sépare jusqu'à ce que la liqueur en contienne une quantité suffisante pour qu'elle ne détruise plus le sulfate neutre, et un sous-sulfate se dépose. Ce dernier se produit d'ailleurs en plus grande abondance si l'on élève la température ; c'est une poudre cristallisée, blanc légèrement jaunâtre, qui se dépose facilement.

Le même sous-sel prend naissance quand on traite l'oxyde d'étain anhydre par de l'acide sulfurique étendu et chaud ; l'oxyde noir se transforme en poudre cristallisée blanche et lourde, et la liqueur renferme du sulfate de protoxyde d'étain en quantité qui varie avec la proportion d'acide sulfurique qu'elle contenait primitivement. La décomposition du sulfate d'étain par l'eau a donc lieu exactement comme celle du sulfate de mercure.

Quant au sous-sulfate qui se dépose, l'eau froide est sans action sur lui, et il en est de même de l'eau bouillante; cette dernière modifie cependant un peu sa couleur : il devient rouge clair, mais cela tient simplement à ce que le sel devient anhydre. Le sous-sel obtenu à froid contient :

SnO	78,60
SO^3	15,75
HO	3,65
	100,00

Ce qui conduit à lui donner la formule $2(SO^3, 3SnO)3HO$. Celui qui a été lavé à l'eau bouillante a perdu cette eau et répond à la composition $SO^3, 3SnO$, déduite des nombres ci-dessous :

SnO	83,23
SO^3	16,77
	100,00

Ce sous-sulfate est une poudre cristalline rouge clair, qui devient rouge orangé quand on la chauffe et qui se dissout à chaud dans les acides étendus.

Quoique les choses ne se passent plus ici comme avec l'acide nitrique, on se rend bien compte encore de l'action qu'exercent quelques gouttes d'acide sulfurique sur de l'hydrate d'étain en suspension dans l'eau bouillante; il se forme du sous-sulfate d'étain, mais, comme il est inaltérable par l'eau chaude, la réaction s'arrête presque immédiatement, et la transformation de l'hydrate en oxyde anhydre ne peut avoir lieu.

2° L'étain métallique n'est pas attaqué à l'ébullition par l'acide sulfurique étendu, mais, l'eau s'évaporant peu à peu, il arrive un instant où le métal commence à se recouvrir de bulles d'hydrogène, et dès lors l'attaque continue d'autant mieux que l'acide est plus concentré; l'action commence quand l'acide sulfurique monohydraté est

mélangé à peu près à son poids d'eau; la lame d'étain est alors attaquée, sa surface perd son brillant, devient moirée, et de tous ses points se dégagent des bulles d'hydrogène. Il se forme du sulfate d'étain anhydre, et, comme ce sel est peu soluble dans la liqueur sulfurique, même chaude, il se dépose bientôt en aiguilles brillantes sur le fond du vase et sur les lames d'étain. Celles-ci se recouvrent ainsi peu à peu d'une couche de sulfate qui les protège contre l'action de l'acide, ce qui ralentit beaucoup la réaction; par refroidissement, le dépôt de cristaux est plus abondant encore.

L'acide qui commence à attaquer l'étain correspond environ à SO^3, 7HO et dégage une quantité notable de chaleur quand on le mélange à beaucoup d'eau; on voit donc en somme que la réaction a lieu tant que les chaleurs de formation et de dissolution de sulfate d'étain dans les conditions de l'expérience font une somme supérieure au nombre de calories que dégagent la formation et la dissolution de l'acide sulfurique dans les mêmes conditions; or cette dernière somme varie notablement avec la proportion d'eau employée, et, quand elle devient plus grande que la première, l'attaque ne peut plus avoir lieu; l'expérience prouve qu'à la température d'ébullition c'est vers la composition SO^3, 7HO qu'a lieu le changement de signe, de telle sorte que toute liqueur plus riche en acide attaque l'étain avec dégagement d'hydrogène, et que la réaction n'a plus lieu si la concentration descend au-dessous de cette limite.

IX. — Action de l'ammoniaque sur l'hydrate de protoxyde d'étain.

De l'hydrate d'étain mis en suspension dans de l'ammoniaque saturée à 10°, à l'abri du contact de l'air, ne subit aucune transformation au bout de quatre mois de contact entre 10° et 15°; si alors on porte la liqueur à

l'ébullition, l'ammoniaque se dégage, mais le précipité ne se transforme pas, et l'on peut indéfiniment prolonger l'opération en renouvelant l'ammoniaque à mesure qu'elle s'évapore; il se dissout seulement des traces d'oxyde d'étain dans la liqueur alcaline.

Or il est dit dans tous les Traités de Chimie qu'on obtient du protoxyde d'étain anhydre et cristallisé en lames de couleur olive quand on fait bouillir l'hydrate avec de l'ammoniaque en excès; l'expérience précédente prouve qu'il n'en est rien, et il est aisé d'établir, en effet, que non seulement l'ammoniaque ne provoque pas cette transformation, mais que, de plus, elle l'empêche totalement.

Prenons pour cela une dissolution quelconque de chlorhydrate d'ammoniaque, mélangée d'hydrate d'étain, et divisons-la en deux parties, que nous porterons séparément à l'ébullition après avoir additionné l'une d'elles d'une certaine quantité d'ammoniaque. Au bout de quelques instants d'ébullition, l'oxyde du premier ballon est devenu noir et cristallisé, tandis que celui du second n'a pas changé de teinte, et le phénomène persistera indéfiniment si l'on renouvelle l'ammoniaque de ce dernier, à mesure qu'elle s'évapore. Mais si on laisse au contraire le gaz ammoniac s'échapper peu à peu, bientôt la seconde liqueur cesse d'être alcaline, elle devient faiblement acide, et la transformation commence dès lors, pour continuer tant qu'il reste de l'hydrate inaltéré, pour s'arrêter dès qu'on ajoute une faible quantité d'ammoniaque à la liqueur. Or, pour préparer l'oxyde olivâtre, on opère habituellement de la manière suivante : après avoir dissous de l'étain dans l'acide chlorhydrique, on ajoute un excès d'ammoniaque qui neutralise la liqueur et précipite de l'hydrate de protoxyde d'étain; c'est cette matière qui, bouillie, donne de l'oxyde vert olive au bout d'un certain temps. Ici le seul rôle que joue l'ammoniaque est d'empêcher toute transformation tant qu'elle n'a pas entièrement

disparu, et, en effet, celle-ci ne commence qu'au moment où, le gaz alcalin ayant été complètement chassé par l'ébullition, la liqueur devient faiblement acide par suite de la décomposition partielle du chlorhydrate qu'elle contient. Si à la dissolution devenue acide on ajoute de l'ammoniaque, celle-ci la neutralise, donne un précipité blanc d'hydrate en décomposant le chlorure d'étain formé et dissous, et la transformation en oxyde anhydre ne recommence que lorsque, à la suite d'une ébullition prolongée, l'acidité a reparu. L'ammoniaque joue donc un rôle absolument contraire à celui qui lui était attribué, et c'est au chlorure formé dans la liqueur qu'est due la transformation de l'hydrate en oxyde cristallisé.

X. — Action de la potasse sur l'hydrate d'étain.

On admet en général que l'hydrate d'étain se dissout dans les liqueurs alcalines en donnant des solutions instables, qui se décomposent quand on les chauffe ou lorsqu'on les concentre dans le vide, en déposant de l'oxyde anhydre noir; le même oxyde cristallisé se produit quand on fait bouillir l'hydrate avec une liqueur alcaline en quantité insuffisante pour le dissoudre en totalité. Enfin, lorsqu'on évapore rapidement une solution de protoxyde d'étain dans de la potasse concentrée et en excès, il se forme un stannate alcalin, en même temps qu'il se dépose de l'étain métallique. Ces indications sont inexactes ou incomplètes.

Examinons d'abord ce qui se passe à la température de 15°.

1° Si l'on met en contact avec un excès d'hydrate d'étain une dissolution très étendue de potasse (6gr de potasse pour 1000gr d'eau), on n'observe rien tout d'abord, si ce n'est que la liqueur dissout une certaine quantité d'oxyde (2gr par litre environ); l'hydrate se dépose et

forme une couche blanche au fond du vase. Au bout de deux jours, on voit apparaître dans cette couche quelques points noirs qui vont en grossissant peu à peu en absorbant l'hydrate qui les environne, si bien qu'après dix à douze jours celui-ci a disparu entièrement, et l'on trouve à sa place de petits cristaux noirs brillants à reflets métalliques. En ajoutant de nouvel hydrate, on le voit encore lentement disparaître, pendant que les cristaux noirs augmentent en nombre et en dimensions, et l'on peut ainsi continuer pendant plusieurs semaines et obtenir de l'oxyde anhydre en petits cristaux compacts, dont la densité est 6,600. La liqueur évaporée dans le vide donne, non pas des cristaux noirs d'oxyde, mais de petits cristaux blancs, transparents, de stannate de potasse.

2° Une dissolution de potasse renfermant 45^{gr} de potasse pour 1000^{gr} d'eau, saturée à froid d'hydrate d'étain, dissout environ 9^{gr} de cet oxyde par litre, et la liqueur ne donne au bout de vingt-quatre heures aucun dépôt d'oxyde anhydre. Si, après l'avoir filtrée, on en concentre une partie à l'ébullition, on obtient par refroidissement un dépôt de cristaux blancs et transparents; une autre portion évaporée à 12° dans le vide donne également des cristaux blancs et transparents. Ceux-ci sont, comme les précédents, du stannate de potasse, $SnO^2KO, 3HO$.

3° Une solution contenant 84^{gr} de potasse pour 1000 d'eau est agitée avec un excès d'oxyde hydraté; la liqueur filtrée, abandonnée à elle-même, donne au bout de quelques heures un dépôt peu abondant de belles paillettes noir bleu d'oxyde anhydre; ce dépôt s'arrête bientôt et la liqueur renferme alors par litre 36^{gr} environ d'oxyde d'étain; évaporée dans le vide, elle dépose de beaux cristaux transparents de stannate de potasse.

4° Une solution de potasse renfermant 217^{gr} de potasse pour 1000^{gr} d'eau se comporte de même, mais le dépôt d'oxyde noir bleu est plus abondant.

5° Une solution de potasse en renfermant 393gr pour 1000gr d'eau dissout à froid une quantité notable d'hydrate et donne, au bout de quelques heures, un dépôt abondant d'oxyde noir bleu cristallisé; mais à cet oxyde se trouvent mélangées quelques petites masses grises d'étain métallique et quelques paillettes cristallisées de stannate de potasse.

6° Une solution contenant 1 partie de potasse pour 2 d'eau est agitée avec un excès d'oxyde d'étain hydraté, puis décantée; la liqueur claire donne au bout de quelques heures un dépôt de belles paillettes violet foncé, au-dessus desquelles se trouve une légère couche formée de fines aiguilles de stannate de potasse. Les choses étant abandonnées en cet état, au bout de vingt-quatre heures on voit surgir du milieu des paillettes d'oxyde cristallisé de belles lames blanches et brillantes d'étain qui s'accroissent lentement; vingt-quatre heures après, il y a un plus grand nombre de ces lames ou plutôt de ces ramifications blanc d'argent qui se développent et s'accroissent pendant plusieurs jours; enfin on voit apparaître en un point de la couche d'oxyde cristallisé une tache grise d'étain réduit qui s'étend peu à peu aux dépens de l'oxyde cristallisé. Celui-ci se recouvre bientôt d'une éruption de petites arborescences de métal; au bout de quelques jours, l'oxyde anhydre ayant disparu, il ne reste que de l'étain, mélangé avec des cristaux brillants et très nets de stannate de potasse.

Ces expériences, variées et multipliées avec des solutions alcalines de tous les degrés de concentration, permettent de se rendre compte de l'action assez complexe que la potasse exerce sur l'oxyde d'étain à la température ordinaire.

Une solution alcaline peu concentrée dissout une faible quantité d'hydrate, qui bientôt se transforme en oxyde anhydre; celui-ci, presque insoluble dans la liqueur, se dépose et en même temps cristallise; quand la solution est

très étendue, elle peut rester plusieurs jours sursaturée avant de déposer de l'oxyde anhydre cristallisé. Si la température n'est pas rigoureusement constante et que la liqueur alcaline se trouve en présence d'hydrate en excès, celui-ci pourra successivement se dissoudre peu à peu et se déposer ensuite sous la forme anhydre et cristallisée qui finira par se trouver seule au contact de la liqueur.

Si la dissolution est placée dans le vide avant que le dépôt d'oxyde anhydre soit terminé, il continuera à se faire pendant quelques heures jusqu'à ce que la sursaturation ait entièrement disparu; mais si l'on attend que la cristallisation de l'oxyde anhydre ait eu lieu, l'évaporation d'une liqueur alcaline dans le vide ne donnera jamais que des cristaux de stannate de potasse. On peut se demander comment ce sel a pris naissance.

Or il est facile de s'assurer qu'un mélange d'oxyde d'étain et de potasse absorbe facilement l'oxygène : si l'on introduit un tel mélange dans une éprouvette remplie de ce gaz, il en absorbe rapidement le double ou le triple de son volume en donnant du stannate de potasse (il suffit de donner au protoxyde d'étain environ 12 centièmes de son poids d'oxygène pour le transformer en acide stannique). En agitant de la potasse avec de l'hydrate d'étain au contact de l'air, une petite quantité d'oxygène est absorbée, et elle suffit pour expliquer la présence du stannate de potasse que l'on trouve dans la dissolution.

Ainsi, tout d'abord une solution froide de potasse dissout de l'hydrate de protoxyde d'étain jusqu'à en être saturée, et en même temps une certaine proportion de stannate de potasse se produit grâce à l'oxygène dissous dans la liqueur et à celui qui est absorbé pendant qu'on agite le mélange au contact de l'air; puis l'oxyde dissous devenant anhydre se dépose à l'état de cristaux, tandis que le stannate reste en dissolution.

A mesure que la liqueur alcaline est plus concentrée, la

potasse, en se dissolvant, dégage moins de chaleur; quand la concentration devient suffisante pour que le système SnO^2KO dissous + Sn dégage plus de chaleur que le système $2SnO + KO$ dissous, il se produit une nouvelle réaction : la formation de l'acide stannique aux dépens du protoxyde avec dépôt d'étain qui se fait peu à peu. On comprend aisément du reste qu'à la température ordinaire la réaction soit lente. Considérons, en effet, dans un vase une solution concentrée et dense de potasse, au fond de laquelle est une couche d'oxyde d'étain cristallisé; il se forme du stannate de potasse et de l'étain dans la couche liquide en contact avec le protoxyde, jusqu'à ce qu'elle soit saturée de stannate; la couche inférieure, riche en stannate, ne se mélange que lentement et par voie de diffusion avec les couches supérieures riches en potasse, dans un liquide à température presque fixe et à l'abri de toute agitation; il s'ensuit que la potasse n'arrive que lentement au contact du protoxyde et ne l'attaque que peu à peu. Comme le stannate alcalin est très peu soluble dans une solution concentrée de potasse, il ne tarde pas à saturer la liqueur, et dès lors il se dépose en beaux cristaux transparents et très nets à la surface de l'étain réduit, contre les parois du vase, et même à la surface libre de la liqueur.

Quant à l'étain réduit, il ne joue aucun rôle dans le phénomène, il est sans action sur une dissolution concentrée de potasse non seulement à froid, mais aussi à la température d'ébullition.

En résumé donc, si à la température ordinaire on mélange un excès d'hydrate d'étain avec une solution de potasse, il se formera du stannate de potasse en petite quantité, grâce à l'absorption de l'oxygène de l'air, et l'hydrate se transformera en oxyde cristallisé, lentement ou rapidement selon le degré de concentration de la liqueur. A partir d'un certain degré de concentration, l'oxyde d'étain est décomposé en acide stannique et étain métallique, et, quand la

réaction est terminée, on ne trouve plus rien que du stannate de potasse et de l'étain réduit.

Les phénomènes que nous venons d'analyser à la température de 15° ont lieu à toute température; la seule différence est que la destruction du protoxyde d'étain, en donnant un stannate alcalin et du métal libre, a lieu dans une liqueur d'autant moins concentrée que sa température est plus haute. Ainsi une solution concentrée de potasse bouillie avec l'hydrate d'étain le décompose au bout de quelques instants, et laisse à sa place une éponge grise d'étain métallique. Une dissolution contenant 416^{gr} de potasse pour 1000 d'eau noircit immédiatement à l'ébullition l'hydrate qu'on lui ajoute, et, au bout de quelques instants, les parois du ballon dans lequel on opère sont recouvertes d'une sorte de miroir terne d'étain métallique.

Cette action de la potasse concentrée sur le protoxyde d'étain donne un moyen très commode de préparer le stannate de potasse; il suffit, en effet, après avoir séparé l'étain métallique, d'évaporer la dissolution jusqu'à ce qu'il se forme un voile cristallin à la surface: le stannate se dépose en totalité par refroidissement; on l'essuie bien avec du papier, de manière à le débarrasser de la potasse qui le mouille, et, quand il est bien sec, on le dissout à chaud dans le moins d'eau possible; l'évaporation de cette liqueur dans le vide donne de très beaux cristaux de stannate pur, pendant que l'eau mère retient la petite quantité de potasse que la première opération n'avait pas enlevée; on peut obtenir facilement ainsi de grandes quantités de ce stannate.

Le stannate de potasse est en beaux cristaux transparents contenant 3^{éq} d'eau; quand on le chauffe, il en perd d'abord 2 en devenant blanc et opaque, si on le chauffe davantage, les cristaux deviennent anhydres sans fondre et sans perdre leur forme, mais ils se colorent en jaune d'or; cette matière jaune absorbe très rapidement l'humidité atmo-

sphérique et redevient blanche; mêlée avec une petite quantité d'eau, elle s'y combine instantanément en se délitant et dégageant une grande quantité de chaleur. Le stannate de potasse se dissout aisément dans l'eau froide et donne une liqueur très fortement alcaline, mais sa solubilité diminue beaucoup si la liqueur est chargée de potasse. L'eau ne le décompose ni à froid ni à l'ébullition; les acides en séparent immédiatement de l'acide stannique avec élévation de température.

XII. — Action de la chaleur sur l'oxyde d'étain anhydre.

L'oxyde d'étain anhydre et cristallisé peut se présenter, nous l'avons vu, sous des aspects assez divers.

1° Petits cristaux noirs, d'aspect métallique, obtenus très lentement dans une solution très étendue de potasse à froid; leur densité à zéro est $D_0 = 6{,}600$.

2° Oxyde bleu violet foncé, très brillant, déposé dans des dissolutions moyennement concentrées de potasse à froid; cet oxyde est en cristaux moins nets que le précédent et qui se réunissent fréquemment en lames de plusieurs millimètres de côté; leur densité à 0° est 6,3254.

3° Oxyde vert foncé, produit dans les dissolutions bouillantes du chlorhydrate d'ammoniaque en opérant sur une quantité un peu notable de matière; cet oxyde, violet noir quand il est mouillé, devient vert foncé quand il est sec; il est formé de paillettes minces et légères et beaucoup plus volumineux que le précédent; sa densité à 0° est 6,1083.

4° Oxyde vert olive très clair obtenu dans les mêmes conditions que le précédent, mais en opérant sur très peu d'oxyde hydraté; il est formé de paillettes douces au toucher, fines et encore plus volumineuses que les précédentes. Sa densité à 0° est 5,9797.

5° Oxyde obtenu dans les dissolutions très étendues de

chlorhydrate d'ammoniaque ou avec l'acide chlorhydrique en opérant sur très peu d'hydrate. Il se présente sous la forme de larges lamelles très légères, vert très clair, translucides, d'un aspect demi-métallique.

On voit que la densité de l'oxyde d'étain présente des variations assez fortes, du même ordre que celles qu'on constate avec le phosphore rouge par exemple, selon qu'il a été chauffé plus ou moins fortement; mais ces variations ne caractérisent pas plusieurs formes allotropiques bien définies de l'oxyde d'étain.

On admet en général que les cristaux produits dans une liqueur alcaline décrépitent quand on les chauffe à 250°, augmentent de volume et se changent en lames douces au toucher ou en poudre de couleur olive et de même composition (Fremy, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XII, p. 460). L'oxyde bleu violet foncé obtenu dans la potasse a été chauffé dans un tube fermé et pendant plusieurs heures entre 300° et 310°; il n'a pas changé d'aspect, sa couleur est restée la même ainsi que son éclat, mais, par suite de l'élévation de température, sa densité a subi une légère augmentation : elle est devenue 6,4465 de 6,3254 qu'elle était tout d'abord.

Il n'en est plus de même si l'on porte les cristaux à une température voisine du rouge, soit dans le vide, soit dans un courant d'acide carbonique; on les voit alors décrépiter et se transformer en une poudre vert gris clair, mais elle a complètement changé de nature. En effet, tandis que l'oxyde primitif était entièrement et rapidement dissous par l'acide chlorhydrique froid, la poudre verte n'est que très lentement attaquée par ce réactif; à chaud l'action est plus rapide, mais, tandis que du protoxyde d'étain se dissout, il reste une poudre blanche cristalline et insoluble d'acide stannique et il se sépare une éponge grise formée par de petits cristaux d'étain métallique qui se dissolvent partiellement dans la liqueur. Si, du reste, on répète l'opé-

ration sur de l'oxyde bleu violet en larges lamelles, on voit distinctement perler à la surface de celles-ci de petites gouttelettes brillantes d'étain fondu qui persistent après refroidissement. L'analyse de la matière obtenue par l'action de la chaleur peut se faire en pesant l'acide stannique demeuré insoluble, l'étain correspondant, d'où l'on conclut la proportion de protoxyde d'étain qui n'a pas été décomposée; on trouve ainsi :

SnO^2	27,63	27,89	27,18
Sn correspondant	21,74	21,75	21,39
SnO	60,63	50,36	51,43
	100,00	100,00	100,00

Les proportions relatives d'acide stannique et de protoxyde d'étain sont :

				Théorie.
SnO^2	35,35	35,64	34,59	35,88
SnO	64,65	64,36	65,41	64,12
	100,00	100,00	100,00	100,00

Elles correspondent à la formule $Sn^3O^4 = SnO^2, 2SnO$. Une partie du protoxyde d'étain s'est donc transformée en étain et acide stannique qui s'est combiné au protoxyde non décomposé.

On observe d'ailleurs le même phénomène avec les diverses variétés d'oxyde d'étain cristallisé : il se produit toujours une matière gris clair de laquelle l'acide chlorhydrique chaud sépare de l'acide stannique insoluble, et de l'étain métallique.

XII. — Action du nitrate d'argent sur les sels de protoxyde d'étain.

Les sels solubles d'argent donnent dans ceux de protoxyde d'étain des précipités colorés caractéristiques dont

la composition varie avec les quantités respectives des deux sels employés.

1° Lorsqu'on verse du nitrate d'argent dans une dissolution de nitrate d'étain employée en excès, il se forme un abondant précipité blanc qui, lavé et comprimé dans des feuilles de papier à l'abri de la lumière, puis séché dans le vide, se présente sous la forme d'une substance pulvérulente grise; celle-ci se dissout aisément dans l'acide azotique étendu et donne une liqueur jaune clair; elle est insoluble à froid comme à chaud dans l'ammoniaque, mais il suffit d'une petite quantité de ce réactif pour la colorer en rouge foncé; la potasse agit d'une manière analogue. L'analyse montre qu'elle contient :

		Théorie.
SnO^2	67,54	67,69
AgO	21,85	20,94
HO	10,61	11,37
	100,00	100,00

nombres qui correspondent à la formule Sn^5O^{10}, AgO, 7HO.

Le précipité blanc abandonné dans la liqueur au milieu de laquelle il a pris naissance se colore en rouge au bout de quelque temps; mis en suspension dans une grande quantité d'eau, il se transforme en une poudre rouge foncé qui, après lavage et dessiccation dans le vide, est, comme la substance blanche, insoluble dans la potasse ou l'ammoniaque, mais aisément dissoute par l'acide azotique étendu et froid; elle ne diffère de la précédente que par une petite quantité d'eau. Sa composition est, en effet, Sn^5O^{10}, AgO, 3HO, comme il ressort des nombres suivants :

		Théorie.
SnO^2	72,73	73,00
AgO	21,82	22,42
HO	5,45	4,58
	100,00	100,00

Enfin, si, au lieu de sécher dans le vide le précipité blanc primitif, on le porte quelques instants à 80°, on le voit presque immédiatement devenir noir bleu. Il contient alors une quantité d'eau plus faible encore, mais les mêmes proportions d'acide stannique et d'oxyde d'argent.

Lors donc qu'on mélange le nitrate d'argent avec celui d'étain en excès, on observe la formation de métastannate de protoxyde d'argent; le protoxyde d'étain s'oxyde aux dépens de l'acide nitrique et forme de l'acide stannique qui se combine à l'oxyde d'argent mis en liberté.

Le métastannate d'argent ainsi obtenu, soumis à l'action de la chaleur, détone avec dégagement de chaleur et de lumière et produit une petite explosion qui, si l'on n'y prend garde, projette la matière hors du tube dans lequel on opère. Si on le répand le long du tube et qu'on chauffe l'une des extrémités de la colonne, la détonation se propage rapidement d'un bout à l'autre, comme s'il s'agissait d'une traînée de poudre; il se dégage de l'eau et souvent de très petites quantités de vapeurs nitreuses, la matière retenant avec énergie des traces d'acide nitrique. La détonation a lieu aussi spontanément à la température ordinaire.

Après la déflagration, le métastannate d'argent est anhydre et se présente sous la forme d'une poudre foncée gris jaunâtre ou brune. Il est devenu insoluble dans les acides étendus; l'acide azotique concentré l'attaque à chaud, lui enlève de l'argent à l'état de nitrate, et laisse de l'acide stannique insoluble, comme résidu.

2° Lorsque, au lieu d'opérer en présence d'un excès de nitrate d'étain, on verse celui-ci dans une grande quantité de nitrate d'argent, la première goutte de sel d'étain donne un trouble blanc rosé qui devient rapidement rouge, et, en continuant à ajouter du nitrate d'étain peu à peu, il se produit un précipité rouge foncé presque noir. Si on filtre la liqueur pendant qu'elle contient encore un grand excès

de nitrate d'argent, elle passe incolore, mais elle se trouble de suite en donnant le même dépôt rouge. En filtrant de nouveau, le liquide passe clair, mais au bout de peu de temps, il se trouble encore, et cela dure pendant plusieurs heures ce qui montre que la réaction n'est pas instantanée comme au cas précédent. Après un repos suffisamment prolongé, on obtient une liqueur incolore, riche en argent, et un précipité presque noir, qui, lavé jusqu'à ce que l'eau ne lui enlève plus de nitrate d'argent, pressé dans du papier et séché dans le vide, se présente sous la forme d'une poudre brune très foncée insoluble dans l'ammoniaque, mais complètement soluble à froid dans l'acide azotique étendu, qu'elle colore en jaune clair. Il en résulte que, si à la place d'une solution neutre de nitrate d'argent on en emploie une acide, le précipité coloré, au lieu d'être immédiat, n'apparaît que plus lentement, puisque, comme nous l'avons dit, il ne se forme que progressivement et que les premières parties formées se dissolvent dans l'acide nitrique libre que la liqueur renferme. Cette matière est du stannate d'argent hydraté $SnO^2, AgO; 2HO$, la formule est déduite des nombres ci-dessous :

		Théorie.
SnO^2	35,88	36,30
AgO	55,03	55,50
HO	9,09	8,20
	100,00	100,00

Le stannate d'argent soumis à l'action de la chaleur perd de l'eau et devient anhydre, mais sans détonation ni déflagration d'aucune espèce ; c'est alors une poudre grise que l'acide azotique attaque à froid, mais plus facilement à chaud, en enlevant du nitrate d'argent et laissant de l'acide stannique insoluble.

3° Lorsque, dans une dissolution très étendue de nitrate d'étain, on ajoute goutte à goutte du nitrate d'argent jus-

qu'à en avoir un excès, on obtient un précipité rouge pourpre d'un aspect tout particulier; il est entièrement formé au bout de peu de temps et il se sépare une liqueur claire; dans une solution d'étain très étendue la liqueur filtrée passe rouge, et ce n'est qu'après deux jours qu'elle devient incolore et que le précipité se dépose entièrement. Ce précipité empâte un peu les filtres, ce qui le rend plus difficile à laver que les précédents, et, traité par l'eau froide jusqu'à ce que celle-ci ne lui enlève plus d'argent, il ne change pas d'aspect. C'est alors une masse rouge foncé immédiatement soluble à froid dans l'acide azotique étendu, qu'elle colore en jaune clair, mais aussi entièrement soluble à froid dans l'ammoniaque, en donnant une liqueur pourpre d'une très grande intensité de coloration. Cette liqueur ammoniacale, si elle contient peu de précipité dissous, se décolore entièrement au bout de quelques heures d'abandon au contact de l'air; si elle est très chargée de substance dissoute, elle s'évapore avant de se décolorer tout à fait, et laisse un résidu pourpre gélatineux, qui, desséché complètement à la température ordinaire, jouit de toutes les propriétés de la matière primitive et reste comme elle soluble dans l'ammoniaque à froid et dans l'acide nitrique étendu.

Le précipité, bien lavé et séché lentement à la température de 30° environ, se réduit en petits fragments friables, à cassure vitreuse, faciles à réduire en une poudre brun foncé, blanchâtres à l'extérieur et présentant un aspect demi-métallique comme s'ils étaient recouverts d'une très mince couche d'argent réduit; cette matière sèche est encore entièrement soluble à froid dans l'ammoniaque et elle jouit de toutes les propriétés du précipité primitif. Cette substance pourpre se produit, comme les précédentes, par l'oxydation du protoxyde d'étain dans une liqueur très étendue, oxydation facile, car, en devenant acide stannique hydraté, l'hydrate de protoxyde d'étain dégage 33^{cal}

(M. Berthelot, *Mécanique chimique*, t. I, p. 377). Cette oxydation s'effectue aux dépens de l'acide nitrique que la liqueur renferme, mais l'oxyde d'argent qui est peu stable (formé avec dégagement de $+3^{cal},5$ seulement) est lui-même réduit partiellement, et une portion se change en sous-oxyde Ag^2O. La liqueur rouge formée avec l'ammoniaque est en effet un des caractères les plus nets des sels de sous-oxyde d'argent qui se dissolvent dans ce réactif en donnant une solution rouge orangé très intense. Au contact de l'oxygène de l'air, le sous-oxyde d'argent s'oxyde et la liqueur devient incolore.

L'analyse de la matière faite sur divers échantillons de provenance différente conduit à la regarder comme une combinaison de métastannate de sous-oxyde d'argent, avec du stannate de protoxyde, dans les proportions représentées par la formule $Sn^5O^{10}Ag^2O$, $2(SnO^2AgO) + n$ HO. On trouve, en effet :

	I.	II.	III.	IV.	Théorie.
SnO^2.	53,28	54,36	52,60	53,62	53,51
Ag ...	43,69	42,47	44,33	43,54	44,04
O	3,03	3,17	3,07	2,84	2,44
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

L'eau retenue varie avec les conditions dans lesquelles la dessiccation a été effectuée, on en trouve de $9^{éq}$ à $18^{éq}$. Cette eau se dégage lorsqu'on chauffe la matière, et en même temps celle-ci perd sa solubilité dans l'ammoniaque, ce qui arrive également à la température ordinaire par une longue exposition dans le vide au-dessus d'acide sulfurique concentré. Mais la substance sèche reste toujours attaquable à froid par l'acide nitrique avec dégagement de vapeurs rouges, formation de nitrate d'argent et séparation de bioxyde d'étain.

Ce composé complexe ne se forme que lorsqu'on opère avec une liqueur très étendue ; quant aux deux autres, le

métastannate et le stannate d'argent, ils se produisent toujours dans les conditions indiquées plus haut, suivant celui des deux sels d'étain ou d'argent qui est en excès; il se peut que leur couleur foncée soit due à la formation d'une faible quantité de sous-oxyde d'argent. Ils se colorent fortement au contact de l'ammoniaque, mais ne s'y dissolvent pas en donnant une liqueur rouge intense.

La coloration que donnent les sels d'argent dans les sels de protoxyde d'étain est absolument caractéristique de ces derniers, rien d'analogue ne se passant avec les sels de bioxyde; de plus elle est d'une sensibilité excessive, il suffit que de l'eau renferme par litre $\frac{8}{10}$ de milligramme de protochlorure d'étain par exemple pour qu'elle se colore en rouge d'une manière très appréciable sous l'influence d'un excès de nitrate d'argent; toutefois, dans cette liqueur très diluée, la coloration ne se manifeste qu'au bout de quelque temps.

XIII. — Action du nitrate de palladium sur les sels de protoxyde d'étain.

Le nitrate de palladium, en agissant sur les sels de protoxyde d'étain, donne des résultats très comparables à ceux qu'on observe avec le nitrate d'argent. Quand on en verse dans un excès d'une solution de nitrate ou de protochlorure d'étain par exemple, il se forme immédiatement un précipité brun très foncé, qui se sépare aisément de la liqueur incolore renfermant l'excès de sel d'étain. Séché dans le vide à 14°, le précipité se réduit en une poudre brune presque noire qui contient :

		Théorique.
SnO^2......	76,65	76,53
PdO......	12,65	12,55
HO........	10,70	10,92
	100,00	100,00

nombres qui conduisent à la formule Sn^5O^{10}, PdO, 4HO. Le métastannate de palladium se dissout facilement à froid dans l'acide chlorhydrique en donnant une liqueur fortement colorée en rouge brun. Il se dissout aussi bien dans l'acide azotique en formant une solution jaune rougeâtre : il est insoluble dans l'ammoniaque. Soumis à l'action de la chaleur, il détone, perd de l'eau et devient anhydre; il est alors partiellement insoluble dans les acides, qui laissent du bioxyde d'étain comme résidu.

Quand on produit la précipitation dans des conditions telles qu'il reste du sel de palladium en excès, on obtient une liqueur foncée rouge brun, et un précipité noir; celui-ci empâte le filtre, ce qui le rend bien plus difficile à laver que le précédent, et comme, de plus, l'eau décompose le nitrate de palladium en donnant un sel basique, il est difficile à purifier complètement. Séché dans le vide, sa composition correspond à la formule SnO^2, PdO, HO, comme il ressort des nombres ci-dessous :

		Théorie.
SnO^2.......	51,59	51,54
PdO	41,45	72,26
HO	6,96	6,20
	100,00	100,00

Le stannate de palladium se comporte comme le métastannate, en présence des acides chlorhydrique et azotique; par l'action de la chaleur, il perd son eau, mais ne déflagre pas. Il y a donc analogie complète entre ces composés et les sels correspondants d'argent, mais la réaction colorée donnée par les sels de palladium dans ceux de protoxyde d'étain est moins sensible que celle fournie par le nitrate d'argent, à cause de la couleur propre du nitrate de palladium. Du reste, elle ne se produit pas non plus dans les sels de bioxyde d'étain.

XIV. — ACTION DU BICHLORURE DE PLATINE SUR LES SELS DE PROTOXYDE D'ÉTAIN.

Le chlorure de platine versé dans une dissolution de protoxyde d'étain en faible excès donne immédiatement un précipité rouge sang très facile à séparer d'une liqueur incolore contenant l'étain en excès. Ce précipité, bien lavé et séché dans le vide, se présente sous la forme d'une poudre rouge brun qui renferme :

		Théorie.
SnO^2	72,75	72,39
PtO	20,01	20,65
HO	7,24	6,96
	100,00	100,00

nombres qui correspondent à la formule Sn^5O^{10}, PtO, 4HO.

Le métastannate de platine est très facilement dissous par l'acide chlorhydrique étendu, avec lequel il forme une belle liqueur rouge transparente, il est également soluble à froid dans l'acide azotique, qu'il colore faiblement en jaune; il ne se dissout pas dans l'ammoniaque. Il se comporte avec le protochlorure d'étain en excès comme avec l'acide chlorhydrique, de sorte que, si l'on verse du chlorure de platine dans une solution de chlorure d'étain un peu concentrée, on n'obtient tout d'abord qu'une liqueur fortement colorée en rouge, mais le précipité apparaît dès qu'on ajoute un peu plus de sel de platine, ou lorsqu'on étend d'eau la liqueur colorée. Le métastannate de platine, soumis à l'action de la chaleur se conduit comme les sels analogues de palladium et d'argent; il perd son eau au rouge sombre, en même temps qu'il déflagre violemment avec incandescence. On obtient alors du métastannate anhydre sous la forme d'une poudre noire devenue tout à fait insoluble, même à chaud, dans l'acide chlorhydrique concentré.

Si l'on renverse l'expérience de manière à verser le protochlorure d'étain dans un excès de chlorure de platine, il se forme une liqueur rouge très foncée, mais pas de précipité; ou bien, s'il s'en produit un, il se dissout dans le chlorure de platine en excès. Cette liqueur rouge, évaporée à 13° dans le vide, au-dessus de fragments de potasse, dépose d'abord des aiguilles rouges de chlorhydrate de chlorure de platine et laisse une liqueur sirupeuse rouge brun très foncée; elle épaissit dans le vide et donne une masse visqueuse semblable à de la mélasse, qui absorbe avec énergie l'humidité atmosphérique en se liquéfiant, mais qui ne dépose pas de cristaux.

Ces réactions, très sensibles, sont encore caractéristiques des protosels d'étain; elles ne se produisent en aucune façon avec les sels de bioxyde, dans lesquels elles permettent de déceler même une très faible proportion de protoxyde d'étain.

XV. En résumé, il résulte des recherches qui viennent d'être exposées que :

1° L'hydrate de protoxyde d'étain peut se transformer en oxyde anhydre, sous l'influence de traces d'un acide capable de fournir avec lui des sels dissociables par l'eau bouillante en acide libre et oxyde, qui se sépare alors sous la forme de cristaux;

2° La même transformation a lieu sous l'influence de sels, tels que le protochlorure d'étain ou le chlorhydrate d'ammoniaque, qui se décomposent en présence de l'eau, en mettant en liberté une petite quantité d'acide qui agit comme au cas précédent;

3° La transformation ne s'effectue pas sous l'influence des acides qui donnent des sels indécomposables par l'eau (acide nitrique); elle n'a pas lieu davantage par l'action de ceux qui donnent des sels que l'eau détruit en formant un sel basique indécomposable dans les conditions de l'expérience (acide sulfurique).

Ainsi, vis-à-vis l'oxyde d'étain, les acides se divisent en deux groupes : 1° les uns (acides chlorhydrique, bromhydrique, acétique, etc.) donnent avec cet oxyde des sels entièrement décomposables par l'eau bouillante et déterminent sa transformation en oxyde anhydre cristallisé, à la suite de réactions successives, comme on l'a précédemment expliqué. Leurs sels, décomposables par l'eau en produisant de l'acide libre (chlorures d'étain, d'antimoine, bromhydrate d'ammoniaque, chlorhydrate d'ammoniaque, biacétates, etc.), se comportent absolument comme les acides eux-mêmes, et comme eux provoqueront la cristallisation de l'oxyde d'étain. 2° Les autres donnant avec cet oxyde des sels indécomposables par l'eau (acide azotique), ou décomposables par ce liquide en donnant un sous-sel que l'eau ne détruit pas (acide sulfurique), ne donneront pas lieu à ces réactions successives, et jamais l'hydrate d'étain ne deviendra oxyde anhydre et cristallisé sous leur influence.

4° La production d'oxyde anhydre cristallisé aux dépens de l'hydrate est déterminée par les alcalis (potasse, soude) à froid ou à chaud, mais ici la réaction est plus complexe et les résultats dépendent à la fois de la température de l'expérience et du degré de concentration de la liqueur. Suivant les circonstances, on peut obtenir à la fois du stannate de potasse et du protoxyde d'étain cristallisé, ou bien ce dernier disparaît entièrement, laissant à sa place du stannate alcalin et de l'étain métallique.

5° L'ammoniaque agit tout différemment : non seulement elle ne provoque pas la transformation de l'hydrate en oxyde cristallisé, mais encore elle l'empêche dans les circonstances où elle aurait lieu, s'il n'y avait pas d'ammoniaque dans la liqueur.

6° L'oxyde d'étain anhydre et cristallisé peut offrir des aspects assez divers, mais qui ne constituent pas à proprement parler des états isomériques définis. Par l'action de

la chaleur rouge le protoxyde d'étain anhydre se décompose partiellement en étain métallique, et bioxyde, qui s'unit avec le protoxyde non décomposé pour former une combinaison dont la formule est $SnO^2, 2SnO$.

7° Enfin les sels d'argent, de palladium et de platine, donnent avec les sels de protoxyde d'étain tantôt des métastannates, tantôt des stannates, suivant les proportions de réactifs mises en présence. Les métastannates d'un côté, les stannates de l'autre, jouissent des mêmes propriétés générales, et, comme ils sont très fortement colorés, ils constituent des réactifs d'une sensibilité très grande, qui permettent de caractériser les sels de protoxyde d'étain et de les distinguer d'avec ceux que forme le bioxyde de ce métal.

DÉTONATION DE L'ACÉTYLÈNE, DU CYANOGÈNE ET DES COMBINAISONS ENDOTHERMIQUES EN GÉNÉRAL;

PAR M. BERTHELOT.

1. L'acétylène, le cyanogène, le bioxyde d'azote sont formés avec absorption de chaleur depuis leurs éléments : j'ai trouvé, en effet, que cette absorption s'élève à -61100^{cal} (1) pour l'acétylène ($C^4H^2 = 26^{gr}$); à -74500^{cal} pour le cyanogène ($C^4Az^2 = 52^{gr}$); à -21600^{cal} pour le bioxyde d'azote ($AzO^2 = 30^{gr}$). Si l'on réussit à décomposer brusquement ces gaz en leurs éléments, une telle quantité de chaleur, reproduite en sens inverse, élèvera la température de ces derniers vers 3000°, pour l'acétylène et le bioxyde d'azote; vers 4000° pour le cyanogène, d'après un

(1) Ce chiffre se rapporte au carbone dans l'état de diamant. Pour le carbone amorphe on aurait 3000^{cal} de moins. Même observation pour le cyanogène.



calcul fondé sur les chaleurs spécifiques connues des éléments.

Précisons ce calcul. Nous admettrons pour la chaleur spécifique moyenne de $C^4 = 24^{gr}$ la valeur 12; pour celle de $H^2 = 2^{gr}$: 6,8 à pression constante et 4,8 à volume constant; ces dernières valeurs étant également applicables à l'azote $Az^2 = 28^{gr}$, et à l'oxygène $O^4 = 32^{gr}$, sous le même volume. On trouve ainsi :

Pour l'acétylène décomposé sous pression constante, 3300°; sous volume constant, 3640°;

Pour le cyanogène décomposé sous pression constante, 3960°; sous volume constant, 4375°;

Pour le bioxyde d'azote décomposé sous pression constante, 3200°; sous volume constant, 4500°.

Il est entendu que l'évaluation de ces températures est subordonnée à la constance supposée des chaleurs spécifiques. Quelque opinion que l'on ait à cet égard, il est certain qu'elle donne sur la température une notion plus vraisemblable dans le cas présent, où il s'agit d'une décomposition élémentaire, que dans les réactions où il se forme des corps composés, telles que les combustions de l'hydrogène ou de l'oxyde de carbone, combustions limitées dans leur progrès par la dissociation des corps composés.

2. Cependant il n'avait pas été possible jusqu'ici de déterminer l'explosion de l'acétylène, du cyanogène, ou celle du bioxyde d'azote. Tandis que le gaz hypochloreux détone sous l'influence d'un léger échauffement, du contact d'une flamme, ou d'une étincelle, malgré la grandeur bien moindre de la chaleur dégagée : $+ 15200^{cal}$ (pour $Cl^2O^2 = 87^{gr}$), chaleur susceptible de porter les éléments de ce gaz à 1250° seulement; au contraire, l'acétylène, le cyanogène, le bioxyde d'azote ne détonent, ni par simple échauffement, ni par le contact d'une flamme, ni sous l'influence d'une série d'étincelles électriques, ni même dans l'arc électrique.

Insistons sur ces différences. La diversité qui existe entre le mode de destruction des combinaisons endothermiques est due à la nécessité d'une sorte de mise en train et de ce travail préliminaire, dont j'ai examiné ailleurs ([1]) les caractères et la généralité dans la production des réactions chimiques. Or ce travail ne paraît pas résider dans un simple échauffement, lent et progressif. En effet, je le répète, l'acétylène, le cyanogène, le bioxyde d'azote ne détonent jamais, à quelque température qu'ils soient portés dans nos expériences. Ce n'est pas que ces gaz composés soient très stables : ils se décomposent, en effet, souvent dès le rouge sombre, soit avec formation de polymères (benzine par l'acétylène); soit avec répartition nouvelle de leurs éléments [protoxyde d'azote et gaz hypoazotique par le bioxyde d'azote ([2]), d'après mes expériences]; mais ils ne font pas explosion, malgré le très grand dégagement de chaleur qui accompagne ces métamorphoses. Ils ne détonent pas davantage, ce qui est plus singulier, sous l'influence de l'arc ou des étincelles électriques, malgré la température excessive et subite développée par celles-ci. Cependant le carbone se précipite aussitôt sur leur trajet, au sein de l'acétylène ou du cyanogène, en même temps que l'hydrogène et l'azote deviennent libres. L'azote et l'oxygène du bioxyde d'azote se séparent de même sur le trajet de l'étincelle. A la vérité, l'oxygène de ce dernier gaz s'unit à mesure avec l'excès du bioxyde environnant, pour engendrer le gaz hypoazotique. Une partie de l'hydrogène et du carbone, mis en liberté aux dépens de l'acétylène, se recombinent de même, sous l'influence de l'électricité, pour reconstituer ce carbure d'hydrogène, le tout formant un système en équilibre ([3]). On pourrait attribuer à ces circonstances l'absence de propagation de la décomposition; mais cette

([1]) *Essai sur la Mécanique chimique,* t. II, p. 6.
([2]) *Annales de Chimie et de Physique,* 5e série, t. VI, p. 198.
([3]) *Annales de Chimie et de Physique,* 4e série, t. XVIII, p. 160, 199.

explication ne vaut pas pour le cyanogène, qui se décompose entièrement ([1]), sans réversion possible.

Elle ne vaut pas davantage pour l'hydrogène arsénié, gaz décomposable avec dégagement de 36700^{cal} ($AsH^3 = 78^{gr}$) d'après M. Ogier. Ce dernier gaz est si peu stable, qu'il se détruit incessamment à la température ordinaire, lorsqu'on le conserve pur dans des tubes de verre scellés. On sait aussi avec quelle facilité la chaleur le décompose jusqu'à sa dernière trace dans l'appareil de Marsh. Une série d'étincelles électriques le détruit également, et d'une façon complète. Cependant l'hydrogène arsénié ne détone, comme je l'ai vérifié, ni sous l'influence de l'échauffement progressif, ni sous l'influence des étincelles électriques.

3. Ainsi, pour les combinaisons endothermiques que je viens d'énumérer, il existe quelque condition, liée à leur constitution moléculaire, qui empêche la propagation de l'action chimique sous l'influence du simple échauffement progressif ou de l'étincelle électrique.

On sait que l'étude des matières explosives présente des circonstances analogues. L'inflammation simple de la dynamite, par exemple, ne suffirait pas pour en provoquer la détonation. Au contraire, M. Nobel a montré que celle-ci est produite sous l'influence de détonateurs spéciaux, tels que le fulminate de mercure, susceptibles de développer un choc très violent. J'ai donné ailleurs la théorie thermodynamique de ces effets, qui semblent dus à la formation d'une véritable onde explosive; onde tout à fait distincte des ondes sonores proprement dites, parce qu'elle résulte d'un certain cycle d'actions mécaniques, calorifiques et chimiques, lesquelles se reproduisent de proche en proche, en se transformant les unes dans les autres : c'est ce que confirment les expériences que je poursuis en ce moment

([1]) Je dis entièrement, à moins qu'il ne renferme quelque trace d'un corps hydrogéné, susceptible de fournir de l'acide cyanhydrique, lequel, au contraire, donne lieu à des équilibres.

avec M. Vieille sur les mélanges d'hydrogène et d'autres gaz combustibles avec l'oxygène. Nous avons montré également que la prépondérance du fulminate de mercure, comme détonateur, ne s'explique pas seulement par la vitesse de décomposition de ce corps, mais surtout par l'énormité des pressions qu'il développe en détonant dans son propre volume; pressions très supérieures à celles de tous les corps connus, et qui peuvent être évaluées à plus de 24000^{kg} par centimètre carré, d'après les données de nos essais.

J'ai été ainsi conduit à tenter de faire détoner l'acétylène, le cyanogène, l'hydrogène arsénié, sous l'influence du fulminate de mercure, et mes expériences ont complètement réussi. En voici le détail.

4. *Acétylène.* — Dans une éprouvette de verre E, à parois très épaisses, on introduit un certain volume d'acétylène, 20^{cc} à 25^{cc} par exemple. Au centre de la masse gazeuse, on place une cartouche minuscule K, contenant une petite quantité de fulminate (0^{gr},1 environ), et traversée par un fil métallique très fin, en contact par son autre bout avec la garniture de fer de l'éprouvette; un courant électrique peut faire rougir ce fil. Le tout est supporté par un tube de verre capillaire CC, en forme de siphon renversé, renfermant un second fil métallique soudé dans le tube et se prolongeant au dehors jusqu'en F. Le tube est fixé lui-même dans un bouchon métallique D, qui ferme l'éprouvette.

La *fig.* 1 représente le système tout disposé; la *fig.* 2, le tube de verre garni de son fil intérieur. La *fig.* 3 représente en grandeur naturelle l'ajutage d'acier P qui fournit passage à ce tube, lequel est mastiqué dans son ajutage, en même temps que le deuxième fil métallique. La *fig.* 4 enfin représente le bouchon d'acier, projeté en grandeur naturelle, avec le trou T, dans lequel est vissé l'ajutage précédent. Ces dispositions permettent de remplir l'éprou-

vette de gaz sur le mercure, puis d'y introduire les fils garnis de leur amorce et ajustés sur le bouchon. On serre

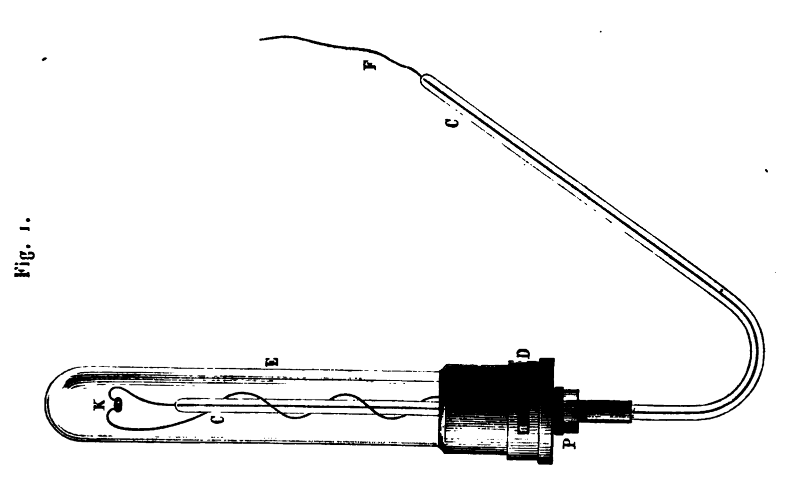


Fig. 1.

celui-ci à l'aide d'une fermeture à baïonnette et on opère la détonation à volume constant.

A cet effet, on fait passer le courant : le fulminate

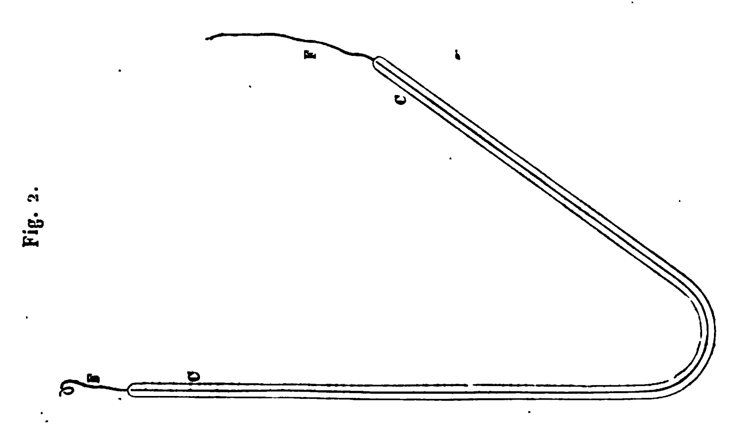


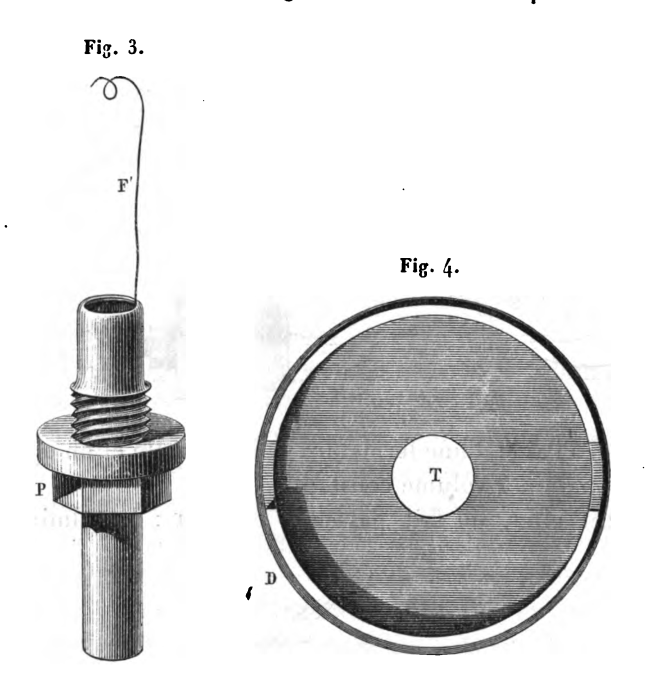
Fig. 2.

éclate, et il se produit une violente explosion et une grande flamme dans l'éprouvette. Après refroidissement, celle-ci se trouve remplie de carbone noir et très divisé; l'acé-

tylène a disparu, et l'on obtient de l'hydrogène libre ([1]). On dévisse l'ajutage P sous le mercure; on l'enlève avec le tube capillaire; on enlève également le bouchon, puis on recueille et on étudie les gaz contenus dans l'éprouvette.

Fig. 3.

Fig. 4.



L'acétylène est ainsi décomposé en ses éléments purement et simplement :

$$C^4H^2 = C^4 + H^2.$$

A peine si l'on retrouve une trace insensible du gaz primitif, un centième de centimètre cube environ; trace attribuable sans doute à quelque portion non atteinte par l'explosion.

La réaction est si rapide que la petite cartouche de papier

([1]) Mélangé avec l'azote et l'oxyde de carbone qui proviennent du fulminate, et qui se sont formés d'une façon indépendante.

mince qui enveloppait le fulminate se retrouve ensuite déchirée, mais non brûlée, même dans ses fibres les plus capillaires : ce qui s'explique, si l'on observe que la durée pendant laquelle le papier aurait séjourné dans le milieu détonant serait de l'ordre de $\frac{1}{300000000}$ de seconde, d'après l'épaisseur du papier et les données connues relatives à la vitesse de cet ordre de décomposition.

Le carbone mis à nu affecte le même état général que celui que l'on obtient dans un tube rouge de feu : c'est du carbone amorphe, et non du graphite; il se dissout à peu près en totalité, lorsqu'on le traite à plusieurs reprises par un mélange d'acide azotique fumant et de chlorate de potasse. Cependant il fournit ainsi une trace d'oxyde graphitique, ce qui prouve qu'il contient une trace de graphite, produit sans doute par la transformation du carbone amorphe sous l'influence de la température excessive qu'il a subie. J'ai montré en effet que le carbone amorphe, échauffé vers 2500° par le gaz tonnant, commence à se changer en graphite, et que le noir de fumée, précipité par la combustion incomplète des hydrocarbures, en contient aussi une trace [1].

5. *Cyanogène.* — La même expérience, exécutée avec le cyanogène, réussit également. Le cyanogène détone sous l'influence du fulminate et se résout en ses éléments :

$$C^4Az^2 = C^4 + Az^2.$$

Il se produit ainsi de l'azote libre, et du carbone amorphe et très divisé, semblable à celui que l'on obtient par l'étincelle électrique. Ce carbone tache le papier à la façon de la plombagine. Cependant ce n'est point du graphite véritable, car il se dissout presque entièrement sous l'influence de traitements réitérés par un mélange d'acide azotique

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique,* 5e série, t. XIX, p. 418. L'arc voltaïque produit une transformation plus complète; mais alors les effets de la chaleur se compliquent de ceux de l'électricité (p. 419).

fumant et de chlorate de potasse. Une trace d'oxyde graphitique, demeurée comme résidu, atteste néanmoins l'existence d'une trace de graphite, ainsi qu'avec l'acétylène.

Cette expérience ne réussit pas toujours : il est arrivé que l'éclatement du fulminate a eu lieu sans que le carbone du cyanogène se soit précipité.

L'azotate de diabenzol, avec lequel j'ai opéré également en l'employant comme détonateur au lieu du fulminate, s'est décomposé sans provoquer la détonation du cyanogène. Le mode de décomposition même de l'azotate de diazobenzol a été différent dans ces conditions, où le détonateur se détruit à une faible pression, de sa décomposition dans la bombe calorimétrique, sous une forte pression, telle que nous l'avons observée avec M. Vieille ([1]). Au lieu d'obtenir tout l'oxygène du composé à l'état d'oxyde de carbone, en même temps que de l'azote libre et un charbon azoté, très poreux et très dense, j'ai observé cette fois, à côté de l'azote, un quart seulement du volume de l'oxyde de carbone théorique, du phénol et une matière goudronneuse.

6. *Bioxyde d'azote.* — Le bioxyde d'azote détone sous l'influence du fulminate de mercure; mais le phénomène est plus compliqué qu'avec les gaz précédents, l'oxyde de carbone produit par le fulminate brûlant aux dépens de l'oxygène du bioxyde d'azote, pour former de l'acide carbonique. Cette combustion paraît avoir lieu aux dépens de l'oxygène libre, et non du gaz hypoazotique formé transitoirement. En effet, le mercure n'est pas attaqué, contrairement à ce qui arrive toujours lorsque ce dernier gaz apparaît un moment.

On aurait donc

$$AzO^2 = Az + O^2,$$
$$C^2O^2 + O^2 = C^2O^4.$$

([1]) Ce Volume, p. 200.

La combustion même de l'oxyde de carbone est caractéristique; car le bioxyde d'azote mêlé d'oxyde de carbone ne détone, ni par l'inflammation simple, ni par l'étincelle électrique.

7. *Hydrogène arsénié.* — L'hydrogène arsénié a détoné sous l'influence du fulminate, et il s'est résolu entièrement en ses éléments, arsenic et hydrogène :

$$AsH^3 = As + H^3,$$

8. Je rappellerai ici mon expérience sur la décomposition brusque du protoxyde d'azote en azote et oxygène. Cette décomposition, qui dégage $+20\,300^{cal}$ ($Az^2O^2 = 44^{gr}$), peut être provoquée par la compression subite de 50^{cc} de ce gaz, réduits à $\frac{1}{500}$ de leur volume par la chute soudaine d'un mouton pesant 500^{kg} (1). Au contraire, le protoxyde d'azote ne se décompose que peu à peu, sous l'influence d'un échauffement progressif, ou des étincelles électriques.

9. Toutes ces expériences sont relatives à des gaz, mais les combinaisons endothermiques solides ou liquides offrent la même diversité. Tandis que le chlorure et l'iodure d'azote détonent sous l'influence d'un léger échauffement ou d'une légère friction, le sulfure d'azote a besoin d'être échauffé vers 207°, ou choqué violemment, pour détoner et se résoudre en éléments; il se dégage alors $+32\,200^{cal}$ ($AzS^2 = 46^{gr}$), d'après les expériences que j'ai faites avec M. Vieille (2).

10. Le chlorate de potasse lui-même, qui dégage $+11\,000^{cal}$ ($ClO^6K = 122^{gr},6$) en se décomposant en oxygène et chlorure de potassium, peut éprouver cette décomposition dès la température ordinaire, si on le frappe fortement avec un marteau sur une enclume, après l'avoir

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IV, p. 145.
(2) Le présent Volume, p. 202.

enveloppé dans une mince feuille de platine. J'ai trouvé, en effet, qu'il se forme par là une dose sensible de chlorure. Le chlorate pur, à l'état de fusion, détone bien plus facilement, et parfois de lui-même, si l'échauffement est trop brusque : cette détonation a occasionné plus d'un accident dans les laboratoires.

11. Je citerai encore le celluloïde (variété de coton azotique mêlé avec diverses matières). A la température ordinaire, c'est une substance assez stable : cependant j'ai observé, il y a quelques temps, que ce corps détone, lorsqu'il a été amené à la température de son ramollissement, et soumis, dans cet état, au choc du marteau sur l'enclume. En général, les composés et les mélanges explosifs deviennent de plus en plus sensibles aux chocs, à mesure qu'ils approchent de la température de leur décomposition commençante. Mais je ne veux pas m'étendre davantage sur les faits relatifs aux corps solides.

12. J'ai fait encore deux expériences qu'il peut être utile de signaler, malgré leur caractère négatif. L'une d'elles a consisté à faire éclater le fulminate au sein d'une atmosphère de chlore gazeux. Dans l'hypothèse de la nature composée du chlore, envisagé comme un radical endothermique, contenant de l'oxygène, on aurait pu observer les produits de la décomposition provoquée par l'explosion du fulminate. Mais les résultats ont été négatifs, ainsi qu'on devait s'y attendre d'ailleurs d'après les idées reçues. A peine introduit dans l'atmosphère de chlore, le fulminate a détoné de lui-même; mais le chlore n'a pas été détruit.

Ce gaz ayant été absorbé ultérieurement en l'agitant avec du mercure, il est resté de l'oxyde de carbone et de l'azote, dans les rapports de volumes gazeux qui répondent au fulminate, c'est-à-dire sans excès d'acide carbonique ou de quelque autre produit, formé aux dépens du chlore.

13. J'ai également tenté de détruire le glucose, en par-

tant de ce point de vue que les fermentations sont des opérations exothermiques ([1]) : j'ai fait détoner une forte capsule de fulminate (contenant $1^{gr},5$ de cet agent) au sein d'une cartouche métallique entièrement remplie avec une solution aqueuse de glucose au $\frac{1}{5}$. Mais le résultat a été négatif.

14. En résumé, l'acétylène, le cyanogène, l'hydrogène arsénié, c'est-à-dire les gaz formés avec absorption de chaleur, mais qui ne détonent pas par simple échauffement, peuvent être amenés à faire explosion sous l'influence d'un choc subit et très violent, tel que celui qui résulte de l'éclatement du fulminate de mercure. Ce choc ne porte à la vérité que sur une certaine couche de molécules gazeuses, auxquelles il communique une force vive énorme. Sous ce choc, l'édifice moléculaire perd la stabilité relative qu'il devait à une structure spéciale; ses liaisons intérieures étant rompues, il s'écroule et la force vive initiale s'accroît à l'instant de toute celle qui répond à la chaleur de décomposition du gaz. De là un nouveau choc, produit sur la couche voisine, qui en provoque de même la décomposition; les actions se coordonnent, se reproduisent et se propagent de proche en proche, avec des caractères pareils et dans un intervalle de temps extrêmement court, jusqu'à la destruction totale du système.

Ce sont là des phénomènes qui mettent en évidence les relations thermodynamiques directes existant entre les actions chimiques et les actions mécaniques.

([1]) *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 55.

SUR LE NITRATE DE DIAZOBENZOL;

PAR MM. BERTHELOT ET VIEILLE [1].

---

1. Le nitrate de diazobenzol est un corps type parmi les substances explosives; en effet, il représente le résidu de deux générateurs azotés, qui ont perdu, l'un (acide nitreux) son oxygène, l'autre (aniline) une partie de son hydrogène, dans l'acte de la combinaison; mais une portion notable de l'énergie elle-même des éléments abandonnés par ces générateurs subsiste dans le résidu diazoïque : elle rend compte de son caractère explosif.

Sa formule en effet est la suivante

$$C^{12}H^4Az^2, AzO^6H;$$

le diazobenzol lui-même étant un composé diazoïque, un nitrile, dérivé de l'aniline et de l'acide nitreux :

$$C^{12}H^7Az + AzO^4H - 2H^2O^2.$$

Le nitrate de diazobenzol est solide, cristallisé, bien défini : il a été proposé comme amorce. Il est fort employé aujourd'hui dans l'industrie pour la fabrication des matières colorantes. Nous en avons étudié la chaleur de formation, la chaleur de détonation et la chaleur de combustion, la densité, ainsi que les pressions développées en vases clos, conformément au programme général, adopté pour l'étude des matières explosives, et dont nous avons fait l'application précédemment au fulminate de mercure [1].

---

[1] Ce travail, exécuté pour la Commission des substances explosives, est publié avec l'autorisation du Ministre de la Guerre.

[2] *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXI, p. 564.

L'aniline qui a servi à nos préparations nous a été fournie fort obligeamment par M. Coupier, dans un grand état de pureté : nous le prions d'accepter ici nos remercîments.

2. Nous avons préparé le nitrate de diazobenzol par le procédé connu, en traitant de nitrate d'aniline par l'acide azoteux. On prenait 5gr à 6gr de nitrate d'aniline pur, on le broyait avec un peu d'eau, de façon à former une bouillie, placée dans un tube entouré d'un mélange réfrigérant. On y faisait arriver un courant lent d'acide azoteux, en agitant sans cesse et en évitant avec soin tout l'échauffement. La liqueur rougit d'abord fortement, puis reprend une teinte plus claire : on s'arrête dès qu'elle commence à dégager de l'azote. On ajoute à la liqueur son volume d'alcool, puis un excès d'éther, qui précipite le nitrate de diazobenzol. On lave celui-ci sur une toile avec de l'éther pur, on le presse et on le sèche dans le vide sec. Nous avons obtenu ainsi 87 pour 100 du rendement théorique.

3. *Stabilité.* — Le nitrate de diazobenzol, placé dans l'air sec et à l'abri de la lumière, a pu être conservé pendant deux mois et au delà, sans altération.

Exposé à la lumière du jour, il devient rosé, puis s'altère de plus en plus, quoique lentement.

Cette altération est bien plus marquée sous l'influence de l'humidité : le composé prend d'abord une odeur de phénol, avec une nuance spéciale, puis il se boursoufle à la longue, en devenant noir et en dégageant des gaz. Il suffit de projeter l'haleine sur le composé pour le voir rougir.

Au contact de l'eau, il se détruit immédiatement, comme on sait, en dégageant de l'azote, du phénol,

$$C^{12}H^4Az^2, AzO^6H + H^2O^2 = C^{12}H^6O^2 + Az^2 + AzO^6H,$$

et divers autres produits.

Le nitrate de diazobenzol est aussi sensible au choc que

le fulminate de mercure : il détone sous le choc du marteau, ou par un frottement un peu énergique.

Par échauffement, il détone avec une violence extrême, à partir de 90°. Au-dessous, il se décompose peu à peu et sans détonation, lorsqu'il est chauffé par petites portions. Ainsi le nitrate de diazobenzol est bien plus sensible à l'échauffement que le fulminate de mercure, dont le point de déflagration, dans les mêmes conditions, est situé vers 195°. Il est aussi bien plus sensible à l'humidité et à la lumière, comme il vient d'être dit.

4. *Densité.* — La densité du nitrate de diazobenzol a été trouvée égale à 1,37, au moyen du voluménomètre; soit un tiers de celle du fulminate. Une compression énergique et lentement exercée amène ce corps à une densité apparente voisine de l'unité.

5. *Composition.* — $0^{gr},500$, brûlés par détonation dans une atmosphère d'oxygène pur, ont fourni la dose théorique d'acide carbonique, à $\frac{1}{300}$ près (en moins). Il n'y avait ni oxyde de carbone, ni gaz combustible quelconque dans le résidu.

On a opéré avec $0^{gr},500$, suspendus à l'aide d'un fil métallique susceptible de rougir sous l'influence d'un courant électrique, au centre d'une enceinte de platine remplie d'oxygène. Deux expériences ont donné, en moyenne, $0^{gr},4296$ d'acide carbonique. Calculé : 0,431.

6. *Chaleur de combustion totale.* — Cette combustion a été provoquée de même, dans une bombe calorimétrique, par l'ignition galvanique d'un fil fin de platine. Elle a dégagé, pour 167^{gr} ($1^{éq}$) : $+783^{Cal},9$ à volume constant (deux expériences); ce qui fait $+782^{Cal},9$ à pression constante.

L'oxydation étant complète, comme nous l'avons vérifié, la réaction est représentée par l'équation suivante :

$$C^{12}H^4Az^2, AzO^6H + 23O = 12CO^2 + 5HO + 3Az.$$

7. *Chaleur de formation depuis les éléments.* D'après le chiffre précédent :

$$C^{12}\,(\text{diamant}) + H^5 + Az^3 + O^6$$
$$= C^{12}H^4Az^2,\ AzO^6H,\ \text{absorbe} \ldots\ldots\ldots \quad -47^{Cal},4$$

La formation de l'acide azotique,

$$Az + O^6 + H = AzO^6H\ \text{liquide},$$

dégageant d'ailleurs $+ 41^{Cal},6$, on a encore

$$C^{12} + H^4 + Az^2 + AzO^6H\,(\text{liquide})$$
$$= C^{12}H^4Az^2,\ AzO^6H\ \text{cristallisé, absorbe}\ldots \quad -89^{Cal},0$$

chiffre qui donne une notion plus exacte de la chaleur de formation du diazobenzol lui-même. Encore faudrait-il le diminuer de la chaleur dégagée par la combinaison du diazobenzol avec l'acide nitrique. Mais le diazobenzol libre lui-même est un corps liquide, trop mal défini pour que nous ayons cru pouvoir l'étudier.

Quoi qu'il en soit, de tels chiffres négatifs répondent aux propriétés explosives si caractérisées du composé.

8. *Chaleur de détonation.* — Nous désignons par là la chaleur dégagée par l'explosion pure et simple du nitrate de diazobenzol, explosion qui donne lieu à des produits complexes. On a opéré cette explosion au sein d'une atmosphère d'azote, dans la bombe d'acier précédemment décrite : le feu étant communiqué par l'ignition galvanique d'un fil fin de platine. Ce nitrate, placé dans une petite cartouche d'étain, est suspendu au centre de la bombe, de façon à éviter les actions locales dues au contact des parois.

On a trouvé (deux expériences faites sur $1^{gr},600$), pour 167^{gr} : $+ 114^{Cal},8$ à volume constant ; soit $688^{Cal},9$ et $686^{Cal},6$; en moyenne $687^{Cal},7$ par kilogramme.

9. Le volume des gaz produits (volume réduit) était $815^{lit},7$ et $820^{lit},0$; en moyenne $817^{lit},8$ par kilogramme, ou $136^{lit},6$ par équivalent.

Ces gaz ont offert la composition suivante, dans les conditions de nos expériences, qui sont celles d'une faible densité de chargement :

C^2AzH.	3,2	soit pour 136[lit],6...	4,4
CO....	48,65	» ...	66,4
C^2H^4..	2,15	» ...	2,9
H.....	27,7	» ...	37,9
Az....	18,3	» ...	25,0
	100,0		136,6

On peut remarquer dans cette décomposition explosive que :

1° Il se forme une dose considérable d'acide cyanhydrique.

2° La totalité de l'oxygène, à un centième près, se retrouve sous forme d'oxyde de carbone; c'est-à-dire que le carbone prend tout l'oxygène et qu'il ne se forme pas d'eau en quantité sensible dans la détonation.

3° Les trois quarts de l'azote seulement se dégagent à l'état libre, un quinzième à l'état d'acide cyanhydrique. Le surplus demeure confiné dans les produits charbonneux de l'explosion : une fraction, la cinquième partie environ du surplus de l'azote, s'y trouve condensée sous forme d'ammoniaque, comme il sera dit plus loin; mais, tout compte fait, la majeure partie (un demi-équivalent environ) demeure unie au charbon, sous la forme d'un composé azoté fixe et spécial.

4° L'hydrogène libre atteint presque trois équivalent et demi, sur les cinq équivalents que renfermait la matière. Un demi-équivalent forme du gaz des marais; un demi-équivalent, de l'ammoniaque et de l'acide cyanhydrique, et un demi-équivalent environ demeure uni au charbon.

5° La moitié du carbone, exactement, forme de l'oxyde de carbone. Un neuvième du surplus concourt à former l'acide cyanhydrique et le formène.

6° Le résidu solide renferme près de la moitié (soit $\frac{4}{9}$) du poids du carbone. Un neuvième du surplus entre dans l'acide cyanhydrique et le formène.

La composition brute du résidu n'est pas fort éloignée des rapports $C^{10}H^{2}Az^{2}$: c'est donc un charbon riche en azote et en hydrogène, probablement combinés sous forme de corps condensés et polymérisés.

7° Les gaz produits contiennent, d'après le calcul des analyses précédentes : 75,9 pour 100 du poids de la matière. L'expérience directe, faite par différence, c'est-à-dire d'après la perte de poids de l'appareil, observée en donnant une libre issue aux gaz après l'explosion, a donné 75,6.

8° Le résidu solide pèse dès lors 24,1 centièmes; il se présente sous la forme d'un charbon réduit en poussière impalpable, très volumineux, à odeur ammonicale.

L'ammoniaque libre a été dosée à froid dans ce résidu par le procédé Schlœsing; elle représentait 0gr,011 par gramme d'explosif. Dans les gaz eux-mêmes, on a trouvé 0gr,00042.

10. Le Tableau suivant résume ces résultats, rapportés à 1000 parties en poids :

Azote.......	libre................	189,7	215,5	251,2
	sous forme de CyH.....	16,7		
	» AzH^3....	9,2		
	combiné dans le charbon		35,6	
Oxygène sous forme de CO.............				287,6
Hydrogène...	libre................	20,5	26,9	29,9
	sous forme de C^2H^4....	3,2		
	» CyH....	1,2		
	» AzH^3....	2,0		
	combiné dans le charbon		3,0	
Carbone	sous forme de CO	215,8	239,6	431,3
	» CyH....	14,3		
	» C^2H^4....	9,5		
	Charbon.............		191,7	

Produits gazeux	769,7	1000,0
Résidu	230,3	

Le nombre 769,7 l'emporte sur le poids de gaz donné plus haut (758,6), parce qu'il comprend en plus l'ammoniaque.

11. *Équation de décomposition.* — On voit, d'après ce Tableau et la discussion présentée à l'occasion de l'étude des gaz, que, si l'on néglige les perturbations dues aux formations secondaires (acide cyanhydrique, ammoniaque, formène), la réaction principale se réduit à la suivante :

$$C^{12}H^4Az^2, AzO^6H = 6CO + 6C + H^5 + Az^3.$$

Dans la réalité, un dixième environ du carbone non combiné avec l'oxygène demeure uni à l'hydrogène et à l'azote sous la forme gazeuse, en constituant du formène et de l'acide cyanhydrique. Un tiers de l'hydrogène concourt à former ces mêmes gaz, ainsi que l'ammoniaque et des composés fixes. Enfin, un quart de l'azote concourt à former de l'ammoniaque, de l'acide cyanhydrique et un charbon azoté.

12. La décomposition pure et simple du nitrate en oxyde de carbone et éléments libres aurait dû dégager $+ 201^{Cal},6$, à pression constante; c'est-à-dire $+ 204^{Cal},7$ à volume constant, d'après la chaleur de combustion totale : au lieu de + 114,8 trouvés effectivement. Cela prouve que la formation des produits secondaires a absorbé $- 89^{Cal},9$. Une telle absorption de chaleur résulte principalement de la formation du charbon azoté; la formation exothermique de l'ammoniaque et du formène compensant à peu près la formation endothermique de l'acide cyanhydrique.

Ceci est conforme au résultat général, d'après lequel les carbures peu hydrogénés et les matières charbonneuses retiennent une portion notable de l'énergie de leurs géné-

rateurs complexes ; ils surpassent dès lors plus ou moins l'énergie des éléments eux-mêmes.

Cette remarque, faite d'abord par l'un de nous sur l'acétylène, est d'une application très étendue pour les décompositions pyrogénées, et elle explique les conditions singulières dans lesquelles certains composés endothermiques prennent naissance, au moment même où l'échauffement détruit les composés organiques.

13. *Tensions en vase clos.* — Pour achever de définir l'explosion du nitrate de diazobenzol, il reste à mesurer les pressions développées par cette explosion.

Nous avons exécuté cette mesure au moyen d'un *crusher* et conformément aux méthodes décrites à l'occasion du fulminate de mercure (*loc. cit.*, p. 569). Les résultats, calculés d'après les hypothèses usitées dans ce genre d'essai par les artilleurs, ont été les suivants :

Densité de chargement.	Poids de la charge.	Pression en kilogrammes par centimètre carré.	Pressions avec le fulminate
	gr	kg	kg
0,1	2,37	990	480
0,2	4,74	2317	1730
0,3	7,11	4581	2700

Dans la dernière expérience faite avec le nitrate de diazobenzol, ce nitrate remplissait tout l'espace vide, et le tube d'acier a été fêlé : ceci indique des effets locaux qui ont pu altérer un peu les résultats.

Les recherches récentes de MM. Sarrau et Vieille sur le tarage des crushers tendent à réduire à moitié la valeur absolue de ces pressions pour des matières aussi vives, mais sans en changer les rapports.

Les pressions du nitrate de diazobenzol sont très supérieures à celles que développe l'explosion du fulminate de mercure, pour une même densité de chargement.

Au contraire, le fulminate détonant dans son propre

volume développerait une pression bien plus grande (24000^{kg} au lieu de 7500^{kg}), en raison de sa grande densité. Les effets de destruction devront donc différer avec les deux explosifs, suivant les densités de chargement. Au contact, ils doivent être et ils sont en effet beaucoup plus marqués avec le fulminate.

La grande vivacité du nitrate de diazobenzol le rend en tous cas plus dangereux; elle peut lui assurer certains avantages dans la pratique; mais la conservation de ce corps sous l'influence de la lumière ou de l'humidité est plus difficile.

RECHERCHES SUR LE SULFURE D'AZOTE;

Par MM. BERTHELOT et VIEILLE.

1. Le sulfure d'azote est un corps cristallisé, très beau et très bien défini, découvert par MM. Fordos et Gélis, et qui a été l'objet de nouvelles recherches par M. Demarçay dans ces derniers temps. La formule de ce corps, AzS^2, répond à celle du bioxyde d'azote, AzO^2 : nous allons montrer qu'il est formé avec absorption de chaleur, de même que tous les composés binaires de l'azote, l'ammoniaque exceptée. Aussi le sulfure d'azote ne peut-il être obtenu que par des méthodes indirectes, et à la condition de tirer de certaines réactions auxiliaires l'énergie consommée dans la réunion du soufre et de l'azote : ces corps doivent être pris à l'état naissant, comme on disait autrefois, c'est-à-dire tirés de combinaisons préexistantes, dont les actions réciproques donnent lieu à de nouveaux composés, dégageant plus de chaleur par leur formation que la production du sulfure d'azote n'en absorbe [1].

[1] Voir *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 28.

On sait en effet que le sulfure d'azote se prépare en faisant agir le gaz ammoniac sur le chlorure de soufre. Le chlore de ce dernier s'unit à l'hydrogène de l'ammoniaque pour former de l'acide chlorhydrique et consécutivement du chlorhydrate d'ammoniaque; tandis que le sulfure d'azote, mêlé de soufre, prend naissance :

$$4\,AzH^3 + 3S^2Cl = 3(AzH^3, HCl) + AzS^2 + 2S^2.$$

C'est donc la formation de l'acide chlorhydrique, et consécutivement celle du chlorhydrate d'ammoniaque, qui fournissent l'énergie consommée dans la formation du sulfure d'azote. Mais cette dernière n'a pas été mesurée jusqu'ici. En vue de l'obtenir, nous avons d'abord préparé le sulfure d'azote ([1]).

2. Le sulfure d'azote ainsi obtenu a fourni à l'analyse :

		Théorie.
Az	30,41	30,44
S	69,64	69,56
H	0,01	»
	100,06	100,0

3. *Stabilité.* — Le sulfure d'azote se conserve à l'air sec ou humide. Il peut être mouillé et desséché à 50° à plusieurs reprises, sans altération appréciable.

Il détone avec violence sous le marteau. Cependant sa sensibilité au choc est bien moindre que celle du fulminate de mercure ou du nitrate de diazobenzol.

Par échauffement, il déflagre vers 207°. Cette déflagra-

([1]) Par le procédé de Fordos et Gélis, c'est-à-dire en opérant sur le chlorure de soufre dissous dans le sulfure de carbone, et en purifiant le sulfure d'azote par cristallisation, etc.

Lorsqu'on emploie la benzine, le toluène ou les carbures comme dissolvants, le sulfure d'azote retient quelque dose d'hydrogène, qui se retrouve après sa décomposition explosive sous forme d'hydrogène sulfuré ou à l'état libre.

tion est beaucoup plus lente que celle du fulminate de mercure.

4. *Densité.* — Elle a été trouvée égale à 2,22 à 15°.

5. *Chaleur de détonation.* — On a provoqué l'explosion dans une atmosphère d'azote, au moyen d'un fil fin, mis en incandescence galvanique au sein de nos appareils ordinaires. Deux expériences ont porté sur $2^{gr},997$ et $2^{gr},979$ de matière. Elles ont fourni pour 1^{gr} : $701^{cal},1$ et $700^{cal},4$: en moyenne, $700^{cal},7$ à volume constant; soit

$$AzS^2 \text{ solide} = Az + S^2 \text{ solide} \ldots \left\{ \begin{array}{ll} \text{à volume const.} \ldots & +32^{Cal},2 \\ \text{à pression const.} & +31^{Cal},9 \end{array} \right.$$

6. Le volume réduit des gaz recueillis a été, pour 1^{gr} : 244^{cc} et $242^{cc},2$; soit 243^{cc} en moyenne; ou $11^{lit},18$ pour AzS^2. Le volume théorique est $242^{cc},1$. On a vérifié que ces gaz étaient formés par de l'azote pur, à un demi-centième près.

7. La *chaleur de formation* du sulfure d'azote est négative, comme il résulte des chiffres ci-dessus, soit :

$$Az + S^2 \text{ solide} = AzS^2 \text{ solide} \ldots \left\{ \begin{array}{ll} \text{à volume const.} \ldots & -32^{Cal},2 \\ \text{à pression const.} & -31^{Cal},9 \end{array} \right.$$

Le signe de cette chaleur de formation est le même que pour le bioxyde d'azote : car l'un de nous a trouvé

$$Az + O^2 = AzO^2 \text{ gaz} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad -21^{Cal},6$$

Ceci est une nouvelle preuve de l'analogie qui existe entre les chaleurs de formation des composés oxygénés et des composés sulfurés.

Si l'on opère dans l'air ou dans l'oxygène, le sulfure d'azote brûle et dégage $+170^{Cal},6$ à volume constant :

$$AzS^2 + O^8 = Az + 2S^2O^4.$$

8. *Tensions d'explosion en vase clos.* — Nous avons trouvé :

Densité de chargement.	Pression en kilogrammes par centimètre carré. Sulfure d'azote.	Fulminate.
0,1................	815	480
0,2................	1703	1703
0,3................	2441	2700

Les pressions apparentes développées par l'explosion du sulfure d'azote sont, on le voit, très voisines de celles obtenues avec le fulminate, pour les densités 0,2 et 0,3 de chargement. Mais ces rapports sont un peu incertains, à cause de la différence très marquée qui existe entre les vitesses de décompositions des deux corps. En raison de cette différence, les effets produits par les deux substances, envisagées comme *détonateurs* et jouant le rôle d'amorces, doivent être très dissemblables.

SUR LES COMBUSTIONS OPÉRÉES PAR LE BIOXYDE D'AZOTE;

PAR M. BERTHELOT.

1. Le bioxyde d'azote renferme plus de la moitié de son poids d'oxygène, et cet oxygène, fixé sur un corps combustible, dégage + 21600^cal^ de plus que l'oxygène libre : il semble donc que le bioxyde d'azote doive être un comburant plus actif que l'oxygène libre. Néanmoins cela n'arrive que dans des circonstances toutes spéciales, reconnues par les chimistes du commencement du XIXe siècle : elles ont donné lieu à des expériences que l'on reproduit dans tous les cours, mais dont l'interprétation n'a pas été faite jusqu'ici. J'ai repris cette étude, qui m'a paru jeter beaucoup de lumière sur le travail préliminaire qui précède les réactions et sur les équilibres relatifs multiples dont un système est susceptible.

2. Mettons en présence de l'oxygène libre deux gaz susceptibles de s'y combiner suivant les mêmes rapports de volume, le bioxyde d'azote et l'hydrogène, mélangés préalablement à volumes égaux, $AzO^2 + H^2 + O^2$: il se forme aussitôt du gaz hypoazotique, AzO^4, l'hydrogène étant respecté. Cette préférence se manifeste évidemment en raison de l'inégalité des températures initiales des deux réactions, le gaz hypoazotique se formant à froid, tandis que l'eau prend naissance seulement vers 500° à 600°.

3. Cependant, cette explication est moins décisive qu'il ne paraît, parce que la combinaison du bioxyde d'azote et de l'hydrogène dégage une grande quantité de chaleur ($+ 19000^{cal}$) soit les $\frac{2}{3}$ de la chaleur de formation de l'eau gazeuse ($+ 29500^{cal}$); or cette chaleur devrait élever la température du système jusqu'au degré nécessaire pour combiner l'oxygène avec l'hydrogène.

Pour mettre le phénomène en pleine évidence, j'ai répété l'expérience en doublant le volume de l'oxygène, de façon que la proportion de cet élément pût suffire à la fois à la combustion de l'hydrogène et à celle du bioxyde d'azote : $AzO^2 + H^2 + O^4$.

La réaction, opérée dans ces conditions, ne donne pas lieu davantage à la combustion de l'hydrogène, le gaz hypoazotique se formant seul : soit que l'on fasse arriver le bioxyde d'azote dans le mélange, fait à l'avance, d'oxygène et d'hydrogène; soit que l'on fasse arriver l'oxygène dans un mélange préalable d'hydrogène et de bioxyde d'azote. Or la température développée par cette formation serait de 927°, d'après un calcul fondé sur les chaleurs connues spécifiques des éléments, et en supposant celle du gaz hypoazotique égale à la somme des composants. Il paraît difficile d'expliquer ces faits, autrement qu'en supposant la température réelle beaucoup plus basse; c'est-à-dire en attribuant au gaz hypoazotique une chaleur spécifique supérieure à celle des éléments, conformément à ce

qui arrive pour les chlorures de phosphore, d'arsenic, de silicium, d'étain, de titane, etc., dans l'état gazeux ([1]), et probablement variable avec la température, comme pour l'acide carbonique. C'est, en effet, ce que j'ai vérifié par expérience. Je reviendrai sur cette étude.

Il n'y a là d'ailleurs aucune propriété exceptionnelle du bioxyde d'azote pour empêcher les combustions. En effet, si la température d'inflammation d'un mélange d'oxygène et de gaz combustible, tel que l'oxygène et l'hydrogène phosphoré, est notablement plus basse, l'introduction de quelques bulles de bioxyde d'azote l'embrase aussitôt, comme je l'ai vérifié.

4. Lorsque les expériences faites sur un mélange d'hydrogène et de bioxyde d'azote sont exécutées sur le mercure, il survient une complication, qui répond à un nouveau partage de l'oxygène, le mercure intervenant comme troisième corps combustible, en formant des azotates et azotites basiques. La dose de l'oxygène absorbé devient presque double; mais l'hydrogène ne brûle pas davantage.

5. Ces faits étant admis, voyons ce qui arrive lorsqu'on essaye d'enflammer un mélange d'oxygène et de bioxyde d'azote. Berthollet et H. Davy ont reconnu que cette inflammation n'a lieu, ni sous l'influence de l'étincelle électrique ni sous l'influence d'un corps en combustion. Une allumette en combustion s'éteint au contraire dans un mélange gazeux. Si l'hydrogène de ce mélange s'enflamme quelquefois, c'est en dehors de l'éprouvette et aux dépens de l'oxygène de l'air. Cependant la flamme de l'allumette, ou le trait de feu de l'étincelle électrique, provoque au point échauffé la décomposition du bioxyde d'azote en ses éléments; car cette décomposition a lieu dès 500° à 550°, d'après mes essais ([1]). Mais l'oxygène est pris à mesure par le surplus

---

([1]) *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 336 et 440.
([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. VI, p. 197.

du bioxyde, sans s'unir pour une proportion notable à l'hydrogène, d'après ce qui vient d'être établi.

6. La réaction entre l'hydrogène et le bioxyde d'azote a lieu cependant, lorsqu'elle est provoquée par une série d'étincelles; mais peu à peu et sur place, comme je l'ai vérifié. En effet, le mélange de bioxyde d'azote et d'hydrogène à volumes égaux, $AzO^2 + H^2$, était réduit, au bout de dix minutes, à moitié, dans ces conditions. Au bout de quelques heures, le bioxyde d'azote avait disparu, mais il restait plusieurs centièmes d'hydrogène libre, et il s'était formé un sel basique, aux dépens du mercure sur lequel on opérait. Ceci prouve que l'oxygène mis à nu par les étincelles a été pris, pour quelque fraction, par le bioxyde d'azote, en formant du gaz hypoazotique, gaz dont la formation était en effet très manifeste. Ce gaz hypoazotique est à son tour détruit en partie par l'hydrogène, sous l'influence de l'étincelle; tandis qu'une autre portion oxyde le mercure, ce qui soustrait une partie de l'oxygène à la réaction ultérieure de l'hydrogène. Bref, la formation du gaz hypoazotique est intermédiaire entre la décomposition du bioxyde d'azote et l'oxydation d'une portion au moins de l'hydrogène. On a donc :

1° $AzO^2 = Az + O^2$;

2° $AzO^2 + O^2 = AzO^4$;

3° $AzO^4 + 2H^2 = 2H^2O^2 + Az$.

Ainsi, pour que l'hydrogène s'oxyde régulièrement, ce n'est pas le bioxyde d'azote qu'il est nécessaire de décomposer, mais le gaz hypoazotique, composé très stable et dont la destruction exige une température excessivement élevée. C'est ce qui explique pourquoi la combustion provoquée par flamme ou par étincelles électriques ne se propage pas.

7. J'ai répété les mêmes expériences avec un mélange de bioxyde d'azote et d'oxyde de carbone : $AzO^2 + C^2O^2$.

Ce mélange n'est pas davantage mis en combustion,

d'après W. Henry : ni par une allumette enflammée, qui s'y éteint, ni par quelques étincelles électriques. Mais j'ai observé qu'une série d'étincelles, prolongée pendant quelques heures, le décompose entièrement. La moitié seulement de l'oxyde de carbone environ est changée par là en acide carbonique, et la combustion se fait si mal qu'il se précipite un peu de carbone sur les fils de platine, comme si l'on opérait avec l'oxyde de carbone pur. Le surplus de l'oxygène du bioxyde d'azote a formé d'abord du gaz hypoazotique, puis des sels basiques de mercure. Ici encore, la température produite sur le trajet de feu de l'étincelle était suffisante pour brûler l'oxyde de carbone; mais tout autour du trait de feu la température baissait rapidement, jusqu'au degré où elle pouvait décomposer encore le bioxyde d'azote sans enflammer l'oxyde de carbone : l'oxygène formé aux dépens du premier composé formait ainsi avec le surplus du gaz hypoazotique.

8. On remarquera le contraste de cette expérience avec la combustion subite de l'oxyde de carbone produit par le fulminate de mercure, éclatant au sein du bioxyde d'azote (ce Volume, p. 190). C'est que ce dernier agent met à nu, du premier coup, tout l'oxygène du bioxyde, sans passer par l'état de gaz hypoazotique.

9. Examinons de plus près la liste des gaz et autres corps susceptibles de brûler directement aux dépens du bioxyde d'azote, par simple inflammation, ou par explosion électrique, et cherchons les causes de la différence qui existe entre la réaction de ces corps et la réaction de ceux qui ne brûlent point immédiatement. Ne s'enflamment point :

Le bioxyde d'azote et l'hydrogène, à volumes égaux,

$$AzO^2 + H^2;$$

Le bioxyde d'azote mêlé pareillement d'oxyde de carbone,

$$AzO^2 + C^2O^2;$$

Le bioxyde d'azote mêlé de formène, $4 AzO^2 + C^2H^4$;

Le bioxyde d'azote mêlé de formène chloré,

$$3 AzO^2 + C^2H^3Cl;$$

Et même le bioxyde d'azote mêlé d'éther méthylique,

$$6 AzO^2 + (C^2H^2)^2 H^2O^2.$$

La combustion de ces mélanges n'a lieu ni au contact d'une flamme, ni sous l'influence des étincelles électriques.

Je rappellerai encore que le soufre simplement enflammé s'éteint dans le bioxyde d'azote.

Cette absence de combustion est surtout remarquable avec l'éther méthylique, lequel prend la même dose d'oxygène et dégage à peu près la même quantité de chaleur que l'éthylène, gaz qui brûle au contraire aux dépens du bioxyde d'azote : les deux mélanges occupent un volume identique.

10. Au contraire, le contact d'une allumette enflamme les mélanges suivants, toujours formés suivant les rapports de volume équivalents :

Le bioxyde d'azote mélangé de cyanogène,

$$4 AzO^2 + C^4Az^2;$$

Le bioxyde d'azote mélangé d'acétylène,

$$5 AzO^2 + C^4H^2;$$

Le bioxyde d'azote mélangé d'éthylène, $6 AzO^2 + C^4H^4$.

Ces combustions, provoquées par une flamme dans une éprouvette, sont graduelles, progressives, et ne donnent lieu qu'à des explosions presque nulles, comme celle de l'oxyde de carbone par l'oxygène.

Lorsqu'on les provoque au moyen d'une forte étincelle électrique, elles ont lieu également, et même avec une violence singulière : ce qui montre la différence du mode de propagation de l'action chimique.

Je rappellerai ici que le phosphore brûle avec vivacité dans le bioxyde d'azote; qu'il en est de même du soufre

bouillant, du charbon, *mis à l'avance en pleine incandescence,* et que le sulfure de carbone brûle aussi dans ce gaz avec une grande vivacité; ce sont des expériences classiques.

11. La cause principale de ces diversités est facile à assigner : c'est la différence entre les températures développées par les corps combustibles, brûlant aux dépens du bioxyde d'azote.

Le calcul théorique de ces températures peut être fait, en admettant, comme à l'ordinaire, que la chaleur spécifique d'un gaz composé est égale à la somme de ses éléments, et que chacun de ceux-ci, sous le poids moléculaire, possède la même chaleur spécifique que l'hydrogène, soit 6,8 pour $H^2 = 2^{gr}$. Les températures ainsi calculées ne sont certes pas les températures véritables; mais il est permis d'admettre que l'ordre des grandeurs relatives est le même, et cela suffit pour nos comparaisons.

Mélanges qui ne s'enflamment pas (températures de combustion théoriques).

$AzO^2 + H^2$ (l'eau gazeuse)	5900°
$AzO^2 + C^2O^2$	6600
$3AzO^2 + C^2H^3Cl$ (eau gazeuse)	5700
$4AzO^2 + C^2H^4$ (eau gazeuse)	6300
$6AzO^2 + [C^2H^2]^2H^2O^2$ (eau gazeuse)	6000
$2AzO^2 + S^2$ pris vers 15°	6600

Mélanges qui s'enflamment.

$4AzO^2 + C^4Az^2$	8500
$5AzO^2 + C^4H^2$ (eau gazeuse)	8700
$6AzO^2 + C^4H^4$ (eau gazeuse)	7400
$6AzO^2 + C^2S^4$	7500
$2AzO^2 + C^2$	8200
$5AzO^2 + P^2$	10200
$4AzO^2 + PH^3$	8400
$2AzO^2 + S^2$ chauffés à l'avance vers 450°	7050

On remarquera que la température théorique de combustion du soufre, pris vers 15° par le bioxyde d'azote (6600°), est très voisine de la limite : aussi ne brûle-t-il pas. Si le soufre est contenu dans un vase échauffé, et maintenu lui-même à une température voisine de 450° par son ébullition, le bioxyde d'azote se trouvant porté rapidement au contact du vase vers la même température, de façon à surélever d'autant la température de combustion du mélange (voir *Essai de Méc. chim.*, t. I, p. 331), le soufre doit, au contraire, brûler dans le bioxyde d'azote. C'est ce qu'on observe, comme on sait, en opérant avec le soufre placé dans un petit creuset chauffé préalablement vers le rouge.

Les températures de combustion ainsi calculées sont en général voisines de celles que l'on calculerait en employant l'oxygène libre; l'excès de chaleur produit par la décomposition du bioxyde d'azote étant compensé par la nécessité d'échauffer l'azote. Tous ces chiffres, je le répète, n'expriment pas des valeurs absolues; mais il est permis de les regarder comme marquant l'ordre relatif des températures de combustion.

12. Ce tableau, ainsi entendu, montre que la propriété de brûler aux dépens du bioxyde d'azote, sous l'influence d'une flamme ou d'une étincelle électrique, dépend surtout de la température développée. La comparaison de l'éthylène avec l'éther méthylique est surtout décisive à cet égard, car les rapports de volume entre le gaz combustible et le gaz comburant sont exactement les mêmes, et les chaleurs dégagées (451,1 et 443,8) ne diffèrent pas sensiblement; mais l'éther méthylique renferme en plus les éléments de l'eau, ce qui abaisse la température de combustion.

En résumé, parmi les corps compris dans le tableau, aucun de ceux qui développent une température théorique inférieure à 7000° ne s'enflamme; tandis que tous les corps qui développent une température supérieure brûlent ou détonent. Il est probable que cette circonstance est liée

avec la formation préalable du gaz hypoazotique aux dépens du bioxyde d'azote (*voir* plus haut), et par suite avec la nécessité d'une très haute température pour régénérer aux dépens du gaz hypoazotique l'oxygène indispensable aux combustions.

13. Au lieu de détruire le gaz hypoazotique par l'échauffement à une température excessivement élevée, on peut le décomposer par une réaction chimique à une température plus basse; ce qui abaisse la limite théorique de la température de combustion.

C'est précisément ce qui arrive au gaz ammoniac. Ce gaz, en effet, mêlé de bioxyde d'azote, $3\,AzO^2 + 2\,AzH^3$, s'enflamme au contact d'une allumette, et détone, d'après W. Henry, sous l'influence de l'étincelle électrique. La température théorique de combustion du mélange (5200°) est cependant moindre que toutes les précédentes. Mais, par contre, le gaz hypoazotique réagit, même à froid, sur le gaz ammoniac, et la réaction se développe plus simplement encore par l'introduction de l'oxygène dans un mélange de bioxyde d'azote et de gaz ammoniac. A froid, elle produit à la fois de l'azote et de l'azotite d'ammoniaque [1], lequel, à une haute température, se résout en azote et eau : on obtient donc, en définitive,

$$AzO^2 + O + AzH^3$$
$$= Az^2 + 3HO, \text{ dégage (eau gazeuse)} \ldots \quad + 98000^{cal}.$$

Toute parcelle de bioxyde d'azote détruite par l'étincelle, avec formation d'oxygène libre, détermine donc une nouvelle réaction, qui dégage de la chaleur et propage aisément la combustion du système; ce qui n'a pas lieu pour les gaz qui n'exercent pas de réaction spéciale sur le gaz hypoazotique.

[1] Voir mes observations, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. VI, p. 208.

RECHERCHES SUR L'ACIDE PERCHLORIQUE;

Par M. BERTHELOT.

1. La suite de mes recherches sur les oxacides de chlore et des éléments halogènes (¹) m'a conduit à étudier la chaleur de formation de l'acide perchlorique : les résultats obtenus, non sans de grandes difficultés, mettent en évidence un certain nombre de faits chimiques nouveaux. Ils montrent en même temps comment la Thermochimie éclaircit les différences de stabilité et d'activité qui existent entre l'acide perchlorique pur et le même acide uni à une dose d'eau plus considérable.

2. On sait en effet, par les recherches de M. Roscoë principalement (²), qu'il existe plusieurs hydrates perchloriques, savoir : l'acide monohydraté proprement dit, ClO^8H; un hydrate cristallisé, $ClO^8H, 2HO$, et un hydrate $ClO^8H, 4HO$, volatil vers 200° et en partie dissociable dans les conditions mêmes de sa distillation. J'ai reproduit ces expériences et j'ai même réussi à obtenir le premier acide sous la forme cristallisée. Il suffit de prendre l'acide liquide, lequel contient quelques centièmes d'eau excédante, et de le placer dans un mélange réfrigérant. L'acide cristallise; on décante l'eau mère. On le laisse se liquéfier, on le fait cristalliser de nouveau, et on obtient ainsi finalement un acide fusible vers + 15°, point de fusion probablement encore trop peu élevé. J'en ai vérifié la composition par l'analyse. C'est un corps excessivement avide d'eau, et qui répand à l'air de très épaisses fumées.

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 5ᵉ série, t. V, p. 338 (acide hypochloreux); t. X, p. 377 (acide chlorique et chlorates); t. XIII, p. 18 (acides bromique et hypobromeux); et p. 20 (acide iodique et iodates).

(²) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXI, p. 346; 1861.

3. La dissolution de l'acide monohydraté liquide, ClO^8H, dans cent fois son poids d'eau à 19°, dégage : + $20^{Cal},3$.

L'expérience est assez délicate, à cause de la promptitude avec laquelle l'acide attire l'humidité pendant sa pesée, et à cause de la violence avec laquel il réagit sur l'eau, au moment de l'essai calorimétrique.

Le chiffre précédent est énorme; il surpasse la chaleur de dissolution de tous les acides monohydratés communs, étant plus que double, par exemple, de celui de l'acide sulfurique hydraté, SO^4H.

Il est à peu près égal aux chaleurs mêmes de dissolution des acides sulfurique anhydre (+ 18,7) et phosphorique anhydre (+ 20,8), les plus considérables qui soient connues jusqu'à présent; mais elles se rapportent à des corps anhydres. Le chiffre + 20,3 surpasse également les chaleurs de dissolution des hydracides, bien que ces dernières soient accrues de 6^{Cal} à 8^{Cal}, en raison de l'état gazeux des hydracides.

Cette énorme chaleur d'hydratation de l'acide perchlorique explique l'extrême différence qui existe entre les réactions de cet acide étendu d'eau, condition où il est à peu près aussi stable que l'acide sulfurique étendu, et les réactions de l'acide monohydraté, lequel enflamme le gaz iodhydrique et agit avec une violence explosive sur les corps oxydables. On y reviendra tout à l'heure.

4. L'acide perchlorique monohydraté se décompose spontanément, comme M. Roscoë l'a remarqué. D'abord incolore, il se colore en jaune, puis en rouge et en rouge brun, et finit par dégager des gaz, qui exposent à l'explosion des récipients : explosion d'autant plus à craindre, que le col des flacons à l'émeri ne tarde pas à être soudé, par suite de la formation des cristaux du second hydrate perchlorique.

L'acide qui a éprouvé une décomposition partielle ne convient pas pour la mesure de la chaleur d'hydratation,

laquelle devient de moins en moins considérable, par suite de la formation d'eau qui accompagne cette décomposition. Malgré cette formation d'eau, le titre acidimétrique de l'acide, rapporté au poids équivalent de l'acide perchlorique, ne baisse pas, et il peut même augmenter un peu en apparence, parce que les acides oxygénés inférieurs du chlore ont un équivalent moindre que celui de l'acide perchlorique. C'est une cause d'erreur qu'il importe de signaler.

5. Une décomposition analogue se produit sous l'influence de la chaleur et ne permet pas de redistiller l'acide perchlorique. Elle a lieu aussi dans les conditions mêmes de la préparation de l'acide perchlorique, au moyen du perchlorate de potasse et de l'acide sulfurique, comme le montre le dégagement incessant du chlore qui accompagne la distillation. L'acide monohydraté semble ne pouvoir être obtenu qu'à la condition d'être entraîné par un gaz : aussi ne l'obtient-on qu'en petite quantité.

Ceci tient à ce que la décomposition de l'acide perchlorique dégage de la chaleur. Dans la préparation même de cet acide au moyen du perchlorate de potasse et de l'acide sulfurique concentré, la réaction, une fois provoquée par l'action d'une source extérieure de chaleur, continue d'elle-même, cette source étant écartée, et cela avec une violence susceptible parfois de donner lieu à une explosion; ce qui prouve que la réaction est exothermique. En même temps, il se dégage du chlore et de l'oxygène, qui entraînent la vapeur perchlorique et en rendent la condensation difficile.

6. Donnons quelques détails sur les réactions oxydantes exercées par l'acide perchlorique.

En solution étendue, cet acide n'est réduit par aucun corps connu. Ni l'acide sulfureux, ni l'acide sulfhydrique, ni l'acide hydrosulfureux ([1]), ni l'acide iodhydrique, ni

---

([1]) J'ai spécialement vérifié par des pesées précises que cet acide, an-

l'hydrogène libre, ni le zinc en présence des acides, ni l'amalgame de sodium en présence de l'eau pure, acidulée ou alcaline, ni l'électrolyse n'exercent d'action : l'acide perchlorique et les perchlorates dissous sont aussi stables que les sulfates eux-mêmes.

Mais il en est tout autrement de l'acide monohydraté, parce qu'il dégage en plus les $+ 20^{Cal},3$ répondant à sa chaleur de dissolution.

Les hydrates $ClO^8H + 4HO$ (liquide) même,

$$ClO^8H + 2HO \text{ (cristallisé)},$$

dont la chaleur de dissolution s'élève seulement à $+ 5^{Cal},3$ pour le premier, à $+ 7^{Cal},7$ pour le second [1], ne paraissent guère plus actifs que l'acide étendu lui-même; d'après des dosages que j'ai faits avec le gaz iodhydrique, le gaz sulfureux et l'acide arsénieux solide.

L'acide perchlorique monohydraté se comporte tout autrement. Mis en présence des corps oxydables, tantôt il demeure presque inactif, à la façon de l'acide azotique mis en rapport avec le fer passif; tantôt il les attaque subitement et avec une violence explosive. C'est ainsi qu'il enflamme le gaz iodhydrique, l'iodure de sodium (par suite de la formule préalable du même gaz); il attaque très énergiquement l'acide arsénieux, etc.

Avec les corps hydrogénés, la formation de l'eau limite l'action, en transformant une partie de l'acide en hydrate supérieur.

L'acide arsénieux n'offre pas ces inconvénients : il produit un oxychlorure intermédiaire entre ce corps et l'acide arsénique et que j'ai déjà signalé en parlant des déplace-

---

noncé récemment comme capable de réduire les perchlorates, n'agit pas, en réalité, en dehors des petites quantités de chlorates que les perchlorates renferment souvent.

(1) $+ 11,7$ environ dans l'état liquide.



ments réciproques de l'oxygène et des corps halogènes ([1]). Dans les nombreux essais que j'ai exécutés, je n'ai pas réussi à utiliser cette réaction pour les mesures calorimétriques, même en dissolvant les produits dans la soude, pour obtenir un état final bien défini. Mais on n'y parvient pas, à cause de la constitution incertaine de l'acide arsénique formé, laquelle offre des différences analogues à celle des divers acides phosphoriques. Il en résulte que la saturation de cet acide arsénique par la soude dégage beaucoup moins de chaleur que celle de l'acide arsénique normal, ce qui trouble tous les calculs.

Je citerai seulement les chiffres suivants, résultant de mes données analytiques et qui montrent la multiplicité des modes simultanés de décomposition de l'acide perchlorique.

$1^{gr},175$ de cet acide, en présence de l'acide arsénieux en grand excès, se sont répartis de la manière suivante :

$0^{gr},246$ ont cédé tout leur oxygène (O^8) à l'acide arsénieux;

$0^{gr},139$ se sont détruits en $HCl + O^8$;

$0^{gr},145$ en $Cl + O^7 + HO$;

$0^{gr},645$ ont été retrouvés inaltérés.

Quelques milligrammes seulement avaient formé de l'acide chloreux, d'après un dosage spécial.

7. J'ai mesuré la chaleur dégagée par l'union de l'acide perchlorique avec diverses bases, à 18°.

$ClO^8H(1^{éq} = 6^{lit}) + NaO(1^{éq} = 6^{lit})$ dégage....	$+14,25$
» $+ 2^cNaO$	$+ 0,07$
$ClO^8H(1^{éq} = 6^{lit}) + BaO(1^{éq} = 6^{lit}$	$+14,47$
» $+ 2^cBaO$	$+ 0,08$
$ClO^8H(1^{éq} = 6^{lit}) + AzH^3(1^{éq} = 4^{lit})$	$+12,90$
» $+ 2^cAzH^3$.......	$+ 0,00$

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5ᵉ série, t. XV, p. 211.

La potasse dégage la même quantité de chaleur que la soude; mais les solutions ont été prises deux fois aussi étendues, afin d'éviter la précipitation du perchlorate.

Ajoutons ici la chaleur de dissolution des perchlorates, d'après mes anciens essais. Vers 10° :

ClO^8K absorbe	$-12,1$
ClO^8Na	$-3,5$
ClO^8Ba	$-0,9$

Enfin, j'ai mesuré récemment :

ClO^8AzH^4 (1 partie + 40 parties d'eau) à 20°. $-6,36$

8. Calculons maintenant la chaleur de formation de l'acide perchlorique et des perchlorates, depuis leurs éléments. D'après les expériences qui seront citées à la page 225,

$Cl + O^8 + K = ClO^8K$ solide, dégage... $+112^{Cal},5$

De ce chiffre et des données précédentes, résulte :

$Cl + O^8 + H = ClO^8H$ liq. pur, dégage.	$+19,1$
$Cl + O^8 + H +$ eau $= ClO^8H$ étendu...	$+39,35$
$Cl + O^8 + K = ClO^8K$ dissous........	$+100,4$
$Cl + O^8 + Na = ClO^8Na$ solide.......	$+100,2$; dis. $+96,7$
$Cl + O^8 + H^4 + Az = ClO^8H, AzH^3$ sol.	$+79,7$

9. On tire de ces chiffres :

ClO^8H pur liq. $= HCl$ gaz $+ O^8$, dégage.	$+2,9$
» $= Cl + O^7 + HO$ gaz...	$+9,9$; HO liq. $+14,9$
ClO^8H étendu $= HCl$ étendu $+ O^8$...	nul
ClO^8H étendu $= Cl$ gaz $+ O^7 + HO$ liq.	$-4,9$

nombres qui rendent compte de la différence entre la stabilité de l'acide concentré et de l'acide étendu, ainsi que de la facile décomposition de l'acide concentré.

On a encore

$$ClO^8K \text{ solide} = KCl \text{ solide} + O^8 \ldots \quad -7,5$$
$$ClO^8Na \text{ solide} = NaCl \text{ solide} + O^8 \ldots \quad -3,0$$
$$ClO^8Ba \text{ solide} = BaCl \text{ solide} + O^8 \ldots \quad -1,1$$

Le changement d'un perchlorate solide en chlorure, à la température ordinaire, absorbe donc de la chaleur, c'est-à-dire qu'il ne saurait devenir explosif; tandis que le contraire arrive pour les chlorates, d'après mes mesures.

Le signe du phénomène ne paraît pas d'ailleurs devoir changer avec l'élévation de la température, la chaleur spécifique moléculaire du perchlorate de potasse, par exemple (26,3), étant inférieure à la somme de celles du chlorure et de l'oxygène (33,9); c'est-à-dire que vers 400° l'écart, loin de diminuer, serait accru de 3^{Cal} environ en valeur absolue.

10. Le changement du chlorate de potasse en perchlorate par la chaleur est dès lors exothermique, comme on aurait pu le prévoir.

$$4ClO^6K = 3ClO^8K + KCl, \text{ dégagerait, à la temp. ord.} \quad +63$$

Ceci est conforme d'ailleurs à la relation thermique déjà observée entre les hypochlorites et les chlorates, les derniers étant plus stables que les premiers, mais aussi formés avec une moindre absorption de chaleur.

11. Les relations thermiques montrent également que la décomposition du perchlorate d'ammoniaque doit être explosive, car

$$ClO^8H, AzH^3 \text{ sol.} = Cl + O^4 + Az + 4HO \text{ liq., dég.} \quad +58^{Cal},3$$
$$\text{» \quad » \quad l'eau gaz.} \quad +38^{Cal},3$$

Avec le sel fondu, on aura en plus la chaleur de fusion. C'est ce que l'expérience vérifie.

En effet, le perchlorate d'ammoniaque chauffé fond d'abord, puis le liquide devient incandescent, en prenant la forme sphéroïdale; la perle brillante ainsi produite se

décompose avec une extrême rapidité en chlore libre, oxygène et eau, avec production d'une flamme jaunâtre. Le sel ne détone cependant pas, du moins lorsqu'on opère sur une petite quantité. Ces phénomènes rappellent la décomposition de l'azotate d'ammoniaque (*nitrum flammans*), mais avec un peu plus d'intensité.

12. Nous avons remarqué plus haut combien est grande la chaleur de dissolution (+ 20,3) de l'acide perchlorique hydraté, ClO^8H, laquelle est plus que double de celles de tous les autres acides monohydratés et comparable à celles des acides anhydres les plus puissants. La grandeur des chaleurs dégagées se poursuit jusque dans les hydrates secondaires. Celle du deuxième hydrate

ClO^8H liq. + H^2O^2 liq. = ClO^8H, H^2O^2
dégage, l'hydrate étant solide....... + $12^{Cal},6$

elle dégage + 8,6 environ, s'il est envisagé comme liquide.

La formation du troisième hydrate

ClO^8H, H^2O^2 + H^2O^2 = $ClO^8H, 2H^2O^2$ liquide,
dégage en plus........................ + 7,4

valeur comparable à la chaleur de formation de l'hydrate sulfurique secondaire.

Ces nombres viennent à l'appui de l'opinion qui regarderait les hydrates perchloriques comme le dernier indice du caractère quintibasique, reconnu dans l'acide periodique. Ces caractères ne se traduiraient plus que par la formation des hydrates, avec un grand dégagement de chaleur, l'acide perchlorique produisant seulement des sels monobasiques. J'ai déjà montré dans une autre série, RO^6H, comment on passe des acides chlorique et azotique, monobasiques, à l'acide phosphorique, tribasique, par l'acide iodique, qui offre certains caractères intermédiaires (1).

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XII, p. 313 et 314.

On voit par ces développements comment la Thermochimie rend compte des propriétés caractéristiques des perchlorates et spécialement de l'opposition singulière qui existe entre les réactions oxydantes si énergiques de l'acide concentré et la grande stabilité de l'acide étendu.

CHALEURS SPÉCIFIQUES ET CHALEURS DE DILUTION DE L'ACIDE PERCHLORIQUE;

PAR M. BERTHELOT.

I. Voici quelques données que j'ai déterminées dans le cours de mes recherches sur l'acide perchlorique.

Les chaleurs spécifiques moléculaires des dissolutions de cet acide, entre 40° et 15°, peuvent être représentées par la formule empirique suivante, qui s'applique depuis $n = 6$ aux dissolutions $ClO^8H + nHO$.

$$C = 18n - 2,3 + \frac{273,8}{n} - \frac{742,2}{n^2}.$$

Voici les résultats expérimentaux :

Composition.	Chaleur spécifique pour l'unité de poids.		Chaleur moléculaire.
$ClO^8H +$	trouvé.	calculé.	nHO +
6,17 HO....	0,501	0,5005	22,63
10,8 HO....	0,575	0,572	17,1
19,18 HO....	0,6705	0,669	10,5
92,7 HO....	0,893	0,893	0,6
1180 HO....	0,993	0,994	0,0

II. Les *chaleurs de dilution* ont été mesurées sur les liquides suivants :

A partir de ClO^8H, *chaleur résultant de la dilution totale et immédiate.*

	Composition. $ClO^8H + nHO$.	Dilution totale jusqu'à 1200 HO. Chaleur dégagée.
		Cal
$n =$	0 (acide pur liquide)	+ 20,3 à 13°
$n =$	2 » (cristallisé)	+ 7,72 à 18°
	» liquide (d'après la courbe)	+ 11,7 »
$n =$	2,86	+ 7,37 à 18°
$n =$	4 (d'après la courbe)	+ 5,3 »
$n =$	4,65	+ 4,36 à 21°
$n =$	6,17	+ 1,23 »
$n =$	8,3	+ 0,60 »
$n =$	10,43	+ 0,31 »
$n =$	12,56	+ 0,048 »
$n =$	19	− 0,237 »
$n =$	92,7	− 0,093 »
$n =$	193	− 0,025 »
$n =$	393	− 0,00 »

A partir de ClO^8H, *chaleur résultant de la dilution progressive.*

Dilution progressive par n' HO additionnels.

	Quantité d'eau $= n'$.	Chaleur dégagée (état liquide).
		Cal
$n' =$	2	+ 8,6
$n' =$	2	+ 6,4
$n' =$	2,17	+ 4,1
$n' =$	2,13 à 12°	+ 1,345
$n' =$	2,13 à 13°	+ 0,63
$n' =$	2,13 à 13°,5	+ 0,29
$n' =$	6,4 à 13°	+ 0,285
$n' =$	73,7 à 13°	− 0,144
$n' =$	100 à 14°	− 0,068
$n' =$	200 à 14°	− 0,025
$n' =$	800 à 14°	0,00

Les résultats de la deuxième colonne du tableau qui représente la dilution totale peuvent être représentés par une courbe de forme hyperbolique. A partir de l'acide le plus concentré, jusque vers $n = 4$, la courbe se confond presque avec sa tangente ; puis elle s'infléchit rapidement de $n = 6$ à $n = 19$.

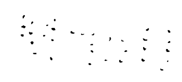
Dans cette portion de la courbe, lorsque les quantités d'eau ajoutées croissent en progression arithmétique, les quantités de chaleur dégagées décroissent sensiblement en progression géométrique, comme le montrent les nombres du deuxième tableau depuis $+ 1^{Cal},345$; relation assez générale et signalée déjà dans beaucoup d'autres cas [1].

Cependant vers $n = 20$, on arrive à un liquide tel que toute addition d'eau y détermine une absorption de chaleur, notable d'abord, puis décroissante. La courbe coupe l'axe des x pour $n = 19,7$; elle s'abaisse au-dessous, puis elle remonte et s'en rapproche asymptotiquement, à mesure que la dilution s'accroît.

Cette marche singulière de la courbe d'hydratation n'est pas propre à l'acide perchlorique ; je l'ai déjà signalée et discutée pour l'acide azotique, pour la soude, etc. Elle est constatée ici vers 13° ; mais elle se modifie avec la température, de telle façon que, un peu au-dessus de 20°, toute dilution donne lieu à de la chaleur, comme je l'ai vérifié ; mais je ne crois pas utile de revenir sur les considérations que j'ai développées à cet égard, spécialement en ce qui touche les relations qui existent entre les changements de la courbe d'hydratation avec la température et les chaleurs spécifiques moléculaires [2].

---

[1] *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 403 et 404.
[2] *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 520 à 522, 399 à 401.



SUR LA CHALEUR DE FORMATION DU PERCHLORATE DE POTASSE;

PAR MM. BERTHELOT ET VIEILLE.

Nous avons déterminé la chaleur de formation du perchlorate de potasse, en mélangeant ce corps dans une proportion exactement équivalente avec une matière combustible, explosive par elle-même, et dès lors susceptible de donner lieu à une réaction instantanée, telle que le picrate de potasse et le picrate d'ammoniaque. La même matière étant brûlée d'autre part par l'oxygène libre, la différence entre les deux quantités de chaleur mesurées représente l'excès de la chaleur développée par la réaction de l'oxygène libre sur la chaleur développée par la réaction de l'oxygène combiné; c'est-à-dire la chaleur absorbée ou dégagée par la décomposition du perchlorate de potasse en oxygène libre et chlorure de potassium

$$ClO^8K \text{ solide} = KCl \text{ solide} + O^8.$$

Cette quantité résulte ainsi de deux données expérimentales seulement. Elle est indépendante des chaleurs de combustion du carbone, de l'hydrogène, du potassium, etc.

On a vérifié chaque fois que le poids du chlorure de potassium formé (transformé en chlorure d'argent) était, à $\frac{1}{200}$ près, celui qui répondait à la décomposition complète du perchlorate. La combustion du picrate, au contraire, n'avait pas été trouvée complète lors des premiers essais faits dans une atmosphère d'azote, un certain déficit ayant été observé sur l'acide carbonique : déficit représenté par le charbon libre et l'oxyde de carbone [1].

[1] Une fraction correspondante de l'oxygène du perchlorate devient libre, par suite de la décomposition simultanée de ce sel; mais ceci ne



C'est pourquoi nous avons cru devoir opérer dans une atmosphère d'oxygène, qui complète la combustion, ainsi que nous l'avons vérifié par le dosage de l'acide carbonique.

Trois séries d'expériences ont été exécutées : avec le picrate de potasse, avec le picrate d'ammoniaque et avec l'acide picrique; mais les deux premières séries ont seules donné des résultats satisfaisants, la combustion de l'acide picrique n'ayant jamais été totale, probablement à cause d'une certaine volatilité de ce corps.

Les nombres obtenus avec le picrate de potasse brûlé, d'une part par l'oxygène pur, d'autre part par le perchlorate, diffèrent de $-8^{Cal},6$; les nombres obtenus avec le picrate d'ammoniaque, de $-6^{Cal},5$; résultats aussi concordants qu'on pouvait l'espérer pour des valeurs qui représentent la différence de nombres beaucoup plus grands. Nous adopterons la moyenne, $-7^{Cal},5$, comme répondant à la réaction

$$ClO^8K \text{ solide} = KCl \text{ solide} + O^8 \text{ gaz}.$$

Cette décomposition, exécutée à la température ordinaire, absorberait donc de la chaleur; contrairement à ce qui arrive pour la décomposition similaire du chlorate de potasse, qui dégage $+11^{Cal},0$.

Depuis les éléments, il est facile de calculer la chaleur de formation du perchlorate de potasse, en admettant, d'après M. Thomsen, que celle du chlorure de potassium

$$K + Cl = KCl \text{ solide, dégage} \ldots\ldots\ldots \quad +105^{Cal},0$$

Dès lors

$$Cl + O^8 + K = ClO^8K \text{ solide, dégage} \ldots \quad +112^{Cal},5$$

---

change rien au calcul. Rappelons, en outre, que la combustion du picrate de potasse transforme la potasse en bicarbonate, comme nous l'avons vérifié.



QUELQUES REMARQUES SUR LES CARACTÈRES DES GAZ ET VAPEURS ORGANIQUES CHLORÉS;

PAR M. BERTHELOT.

On sait que la présence des composés chlorés volatils, tels que le chloroforme, dissous dans le sang ou dans les liquides organiques, peut être constatée en faisant passer leur vapeur, mélangée d'air et de vapeur d'eau, à travers un tube de porcelaine rougi au feu : le chlore devient en partie libre et se change en partie en acide chlorhydrique. Les gaz, dirigés ensuite dans une solution d'azotate d'argent, fournissent un précipité blanc caractéristique.

L'action de l'étincelle électrique ou celle de la combustion décomposent également les gaz organiques chlorés et les rendent susceptibles de précipiter l'azotate d'argent. Toutefois, j'ai eu occasion d'observer diverses causes d'erreur dans ce genre de recherches, dues à la présence de l'acide cyanhydrique et à celle de l'acétylène, et qu'il paraît utile de signaler.

La présence de l'acide cyanhydrique entrave, en effet, la recherche du chlore et de l'acide chlorhydrique, parce que le cyanure d'argent ressemble beaucoup au chlorure d'argent, et qu'il se forme pareillement aux dépens de l'azotate d'argent, même dans une liqueur fortement acidulée par l'acide azotique.

L'acétylène précipite aussi l'azotate d'argent neutre, et même légèrement acide, en formant de l'acétylure d'argent.

Or ces causes d'erreur ne sont pas purement théoriques. Elles sont particulièrement à craindre dans les cas où l'on opérerait la décomposition par le feu, en présence d'une quantité d'oxygène insuffisante pour brûler complètement les vapeurs hydrocarbonées. Il suffit que les gaz

hydrocarbonés renferment un peu d'ammoniaque, composé qui se produit fréquemment dans la décomposition des substances animales, pour que l'acide cyanhydrique prenne naissance à la température rouge. Sous l'influence d'une série d'étincelles électriques, l'azote libre lui-même, en présence des gaz hydrocarbonés, se change en acide cyanhydrique.

Quant à l'acétylène, il se produit soit dans l'action de la chaleur rouge sur les vapeurs hydrocarbonées, soit dans leur combustion incomplète, soit enfin dans leur décomposition par les étincelles électriques. Il se produit par exemple, si l'on emploie, pour rassembler le chloroforme supposé, un dissolvant riche en carbone, que l'on décompose ensuite par la chaleur rouge, ou par la combustion directe au contact de l'air. Il est facile de vérifier, dans ces diverses circonstances, et surtout si l'on opère la combustion à la surface d'une solution d'azotate d'argent, que les gaz obtenus peuvent précipiter l'azotate d'argent, même en l'absence totale du chlore.

Il résulte de ces faits que la formation d'un précipité blanc dans l'azotate d'argent neutre ou légèrement acide, traversé par un courant gazeux, n'est pas un caractère suffisant du chlore ou de l'acide chlorhydrique.

Voici comment ces diverses causes d'erreur peuvent être évitées. L'acétylure d'argent, une fois formé, ne se redissout pas immédiatement dans l'acide azotique étendu; mais il se dissout dans l'acide concentré et bouillant, et la liqueur, diluée ensuite avec de l'eau pure, demeure limpide.

On peut éviter même que l'acétylure d'argent prenne naissance, en acidulant à l'avance et fortement par l'acide azotique la solution d'azotate d'argent qui doit être traversée par les gaz.

Mais cette précaution ne suffit pas contre l'acide cyanhydrique. Dans ce cas, il convient de dissoudre d'abord les gaz dans l'eau pure, puis de faire bouillir celle-ci quelque

temps, afin de chasser l'acide cyanhydrique qu'elle peut avoir dissous. L'acétylène dissous est également éliminé par cette voie, après quelque temps d'ébullition. L'acide chlorhydrique, au contraire, demeure dans la liqueur, parce qu'il forme un hydrate moins volatil que l'eau pure.

SUR LE PEROXYDE D'ÉTHYLE;

PAR M. BERTHELOT.

L'action de l'ozone sur l'éther a été observée d'abord, je crois, par M. von Babo : ce savant a remarqué en passant qu'elle donnait naissance à de l'eau oxygénée (1). J'ai reconnu depuis que cette formation n'est pas immédiate; car l'éther, même anhydre, absorbe peu à peu l'ozone, et l'eau oxygénée prend naissance seulement sous l'influence de l'eau, par la destruction d'un premier composé. Étant revenu sur cette étude, j'ai réussi à isoler le produit primitif. On le prépare en dirigeant à travers l'éther anhydre un courant lent d'oxygène, absolument sec et fortement ozoné. L'absorption de l'ozone a lieu peu à peu, quoique incomplètement. On poursuit pendant plusieurs heures, jusqu'à ce que tout l'éther ait disparu par evaporation. Il reste un liquide dense, sirupeux, miscible avec l'eau : c'est le *peroxyde d'éthyle*.

Ce corps, refroidi à — 40°, devient visqueux, sans cristalliser, au moins dans l'espace de quelques minutes. Chauffé dans un tube de verre, il distille en partie ; mais l'expérience se termine par une explosion subite et très violente.

Le peroxyde d'éthyle se dissout dans l'eau, en y formant

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, Supplément, t. II, p. 165; 1863.

des stries, à la façon d'un sirop; il se décompose par là en alcool et eau oxygénée, que l'on peut séparer l'un de l'autre par une distillation ménagée. L'alcool passe avec les premières parties d'eau, tandis que la presque totalité de l'eau oxygénée demeure dans la cornue. Le peroxyde d'éthyle ne renferme que des traces négligeables d'aldéhyde, d'éther acétique ([1]), ainsi qu'un peu d'acide acétique (2 à 3 centièmes d'après le dosage), formés simultanément.

Sa solution aqueuse se comporte comme l'eau oxygénée vis-à-vis des réactifs : ainsi le permanganate de potasse se détruit avec effervescence, en dégageant son propre oxygène et celui du peroxyde d'éthyle simultanément; l'acide chromique forme de l'acide perchromique, etc.

J'ai utilisé ces deux réactions pour évaluer, au moins d'une manière approchée, l'oxygène actif que renferme le peroxyde d'éthyle. Le dosage, exécuté à froid par le permanganate ([2]) (rendu fortement acide par SO^4H étendu), a fourni 11,0 centièmes.

Le dosage par l'acide perchromique a été effectué à l'aide de comparaisons colorimétriques, effectuées avec des solutions titrées d'eau oxygénée pure, dans des conditions de dilution et de proportions relatives identiques. Ce procédé, quelque imparfait qu'il soit, offre cependant l'avantage de contrôler le premier : contrôle d'autant plus nécessaire que l'aldéhyde réduit aussi le permanganate. On a trouvé ainsi 10 centièmes d'oxygène actif : chiffre dont la concordance avec le premier exclut toute dose notable d'un composé susceptible d'agir immédiatement sur le permanganate, autre que l'eau oxygénée.

Enfin, comme dernière épreuve, on a séparé l'alcool en

([1]) Ces corps, s'ils se forment, sont éliminés pendant l'évaporation de l'éther.

([2]) Ce dosage se fait à froid et rapidement, afin de prévenir la réaction beaucoup plus lente exercée par l'alcool.



nature, par deux distillations fractionnées, suivies de l'addition du carbonate de potasse cristallisé, conformément à la méthode que j'emploie depuis trente ans. On a dosé l'eau oxygénée par le permanganate, dans l'eau restée dans la cornue. Le poids de l'oxygène actif ainsi trouvé était de 9,0; une petite quantité d'eau oxygénée ayant passé à la distillation, ou ayant été détruite. Le poids de l'alcool était plus que décuple de celui de l'oxygène.

D'après ces données et la transformation du composé en alcool (sans éther) et eau oxygénée, sous l'influence de l'eau, le peroxyde d'éthyle serait un sesquioxyde : $2C^4H^5 + O^3$ ou $C^{16}H^{20}O^6$.

Il renfermerait 9,8 d'oxygène disponible.

Sa réaction sur l'eau répond à la formule

$$C^{16}H^{20}O^6 + 3H^2O^2 = 4C^4H^6O^2 + H^2O^4.$$

Ce rapport impair, $2C^4H^5 + O^3$, qui oblige à doubler la formule, rappelle le rapport de l'oxygène au radical dans l'acide persulfurique S^2O^7, acide suroxygéné également dérivé d'un composé dont l'oxygène est pair, S^2O^6. Le dernier équivalent d'oxygène fixé renferme de même un excès d'énergie, qui se manifeste par les propriétés explosives du composé.

La production directe du peroxyde d'éthyle, au moyen de l'ozone, fournit un procédé remarquable pour former l'eau oxygénée avec cette substance. Ce sont là des réactions types, qui rendent compte de certains faits interprétés autrefois par la théorie de l'antozone. Si l'on ajoute que l'éther, oxydé par l'oxygène ordinaire sous l'influence de la lumière, donne parfois naissance au peroxyde d'éthyle, on sera amené à comprendre le mécanisme de la formation de l'eau oxygénée, étant admis que cette substance se produise quelquefois dans la nature. On voit en même temps, une fois de plus, comment les réactions singulières de l'ozone et de l'eau oxygénée se ramènent à la

production de combinaisons peu stables, mais formées suivant les lois ordinaires de la Chimie.

REMARQUES SUR LA LUMIÈRE PROPRE DES COMÈTES;

PAR M. BERTHELOT.

Suivant M. W. Huggins, les comètes émettent une lumière propre qui, d'après l'analyse spectrale, accuse la présence du carbone, de l'hydrogène et de l'azote : ces éléments sont indiqués par les spectres qui caractérisent l'acétylène et l'acide cyanhydrique.

Ces résultats me paraissent rendre vraisemblable l'origine électrique de la lumière propre des comètes.

Sans vouloir discuter s'il existe quelque action mécanique ou chimique capable de maintenir à l'état d'incandescence continue des masses aussi peu considérables que celles qui constituent le noyau des comètes et les nébulosités qui les environnent, il semble que l'état de combinaison du carbone, de l'hydrogène et de l'azote, accusé par l'analyse spectrale, et spécialement la présence de l'acide cyanhydrique fourniraient un argument considérable en faveur de l'hypothèse d'une origine électrique de cette lumière.

En effet, j'ai montré que l'acétylène se produit d'une manière immédiate et nécessaire, toutes les fois que ses éléments, carbone et hydrogène, se trouvent en présence sous l'influence de l'arc électrique. Si l'on ajoute de l'azote à l'acétylène, sous l'influence des étincelles ou sous celle de l'arc électrique, j'ai reconnu qu'il se forme aussitôt de l'acide cyanhydrique, dont la formation électrique constitue peut-être le caractère chimique de l'azote le plus net et le plus prompt à manifester.

Les spectres de l'acétylène et de l'acide cyanhydrique sont donc caractéristiques de l'illumination électrique d'un gaz contenant du carbone, de l'hydrogène et de l'azote, libres ou combinés. Si le spectre de l'acétylène apparaît également dans la combustion des gaz hydrocarbonés, celui de l'acide cyanhydrique, au contraire, ne résulte pas de la présence de l'azote libre dans les gaz enflammés. Il ne me semble guère possible, d'ailleurs, de concevoir une combustion continue dans les matières cométaires; tandis qu'une illumination électrique est plus facile à comprendre. Je prends la liberté de soumettre ces suggestions aux physiciens et aux astronomes.

OBSERVATIONS SUR LA DÉCOMPOSITION DES FORMIATES MÉTALLIQUES EN PRÉSENCE DE L'EAU;

PAR M. BERTHELOT.

Les expériences de M. Riban sur la décomposition des formiates (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCIII, p. 1023, et p. 1082) sont d'un haut intérêt, comme fournissant le type de l'étude détaillée d'une réaction organique. On sait que les auteurs se bornent, dans la plupart des cas, à exprimer par une équation celle des transformations sur laquelle leur attention a été plus particulièrement attirée, sans s'occuper des transformations simultanées. Les travaux plus soignés, où l'on étudie la réaction dans son ensemble, loin d'être tenus en plus grande estime, ont, au contraire, été plutôt moins réputés jusqu'ici, par un préjugé singulier et à cause de la complication en apparence plus grande des résultats. Cependant cette complication ne disparaît pas, parce qu'on la dissimule; ce qu'il importe de connaître, dans une

science positive telle que la Chimie, ce sont les réactions réelles et non les figures schématiques qu'on est trop porté à y substituer : la connaissance ne devient complète que si l'on présente l'enchaînement des métamorphoses qui relient entre eux tous les produits observés.

A ce point de vue, le travail de M. Riban me paraît offrir beaucoup d'importance. Je demande la permission de le commenter, au point de vue de la Mécanique chimique, c'est-à-dire de la Thermochimie.

Je commencerai par la réaction du sulfate d'argent sur le formiate de soude, réaction équivalente à la mise en œuvre du formiate d'argent. Cette réaction fournit en définitive du sulfate de soude, de l'acide carbonique, de l'argent et de l'hydrogène

$$SO^4Ag + C^2HNaO^4 = SO^4Na + C^2O^4 + H + Ag.$$

La réaction totale, rapportée aux corps séparés de l'eau, dégagerait

$$-(82,9 + 149,5) + (163,2 + 94,0) = + 24^{Cal},7;$$

tous les corps supposés dissous, on aurait $+ 27^{Cal}9$; quantités de chaleur considérables, et qui rendent compte du phénomène.

Celui-ci se produit d'ailleurs en deux phases, toutes deux exothermiques, savoir :

1° La décomposition du système en sulfate de soude, argent métallique, acides formique et carbonique,

$$2SO^4Ag + 2C^2HNaO^4 = 2SO^4Na + C^2H^2O^4 + C^2O^4 + Ag^2,$$

ce qui dégage, les sels et les acides supposés dissous : $+ 49^{Cal},3$;

2° La décomposition de l'acide formique, $C^2H^2O^4$, en acide carbonique et hydrogène, $C^2O^4 + H^2$, décomposition qui dégage, l'acide formique dissous et l'acide carbonique dissous : $+ 6^{Cal},5$.

La décomposition ordinaire de l'acide formique par l'oxyde d'argent en présence de l'eau, sans développement d'hydrogène,

$$2C^2H^2O^4 + 2AgO = C^2H^2O^4 + C^2O^4 + H^2O^2 + Ag^2,$$

s'explique plus aisément encore, car elle dégage

$$-(186,2 + 7) + (93,1 + 94 + 66) = + 62^{Cal},9.$$

La production transitoire du formiate d'argent, que l'on observe en effet en ménageant la décomposition, s'accomplit avec un dégagement de chaleur intermédiaire, que l'on peut évaluer à $+ 18^{Cal}$ environ, d'après les analogies tirées de la formation de l'acétate d'argent; c'est-à-dire qu'il y a d'abord dégagement de chaleur dans la production du formiate d'argent ($+ 18^{Cal}$ environ), puis qu'il se produit un nouveau dégagement de chaleur dans la décomposition ultérieure même du formiate ($+ 45^{Cal}$ environ).

Les deux changements qui se succèdent sont tous deux exothermiques, conformément au théorème des transformations successives (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXI, p. 145).

La décomposition directe de l'acide formique en acide carbonique et hydrogène

$$C^2H^2O^4 = C^2O^4 + H^2$$

s'effectue avec dégagement de chaleur, $+ 5^{Cal},8$, tous les corps gazeux, comme je l'ai établi il y a longtemps [1].

Le contact de l'argent abaisse la température de cette décomposition, d'après M. Riban : observation intéressante, et conforme à ce qui est établi pour le platine. Sans approfondir davantage cette réaction, il suffira de rappeler que les agents de contact interviennent ici en se

---

[1] + 6,5 tous les corps dissous; ce qui en rend aussi l'état comparable.



conformant aux conditions normales de leur action, c'est-à-dire en facilitant une réaction exothermique ([1]).

Examinons maintenant les réductions des sels de mercure par l'acide formique. Soit la réaction connue de cet acide sur le bichlorure ([2]),

$$C^2H^2O^4 \text{ dissous} + 2\,HgCl \text{ dissous} = C^2O^4 \text{ gaz} + Hg^2Cl + HCl \text{ étendu} + HO$$

dégage

$$-(+93,1+59,6) + (94+40,9+39,3+34,5) = +56^{Cal},0.$$

On s'explique aisément la facilité avec laquelle cette réaction s'accomplit.

En présence d'un excès de bichlorure, elle n'est pas totale, parce que le mercure se transforme à mesure en protochlorure.

Il en serait autrement si le bichlorure était employé seulement dans la dose convenable pour produire du formiate mercurique; alors

$$C^2H^2O^4 \text{ dissous} + 2\,HgCl \text{ dissous} = C^2O^4 \text{ gaz} + 2\,HCl \text{ étendu} + Hg^2$$

dégage

$$(-93,1+59,6) + (94+78,6) = +19,9.$$

Tous ces résultats, indiqués par la théorie, sont conformes à l'expérience. Ils n'excluent pas la formation primitive des formiates mercurique et mercureux, produits avec des dégagements de chaleur intermédiaires et successifs, ainsi qu'il a été dit pour le sel d'argent.

Arrivons au formiate de cuivre. Ce sel se décompose

([1]) *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 27 et 465.

([2]) Les calculs sont établis ici pour l'état dissous, afin de simplifier.

d'abord, en présence de l'eau, d'après M. Riban, en acide formique, oxyde cuivreux et acide carbonique. Or

$$4C^2HCuO^4 \text{ (anhydre)} + H^2O^2$$
$$= 3C^2H^2O^4 \text{ liquide} + 2Cu^2O + C^2O^4 \text{ gaz}$$

dégage

$$-(336,4 + 69) + (279 + 42 + 94 = +90,4.$$

L'acide formique lui-même se détruit, quoïque plus lentement, en présence du protoxyde de cuivre, et il en résulte de l'acide carbonique et de l'hydrogène, réaction exothermique, comme il a été dit plus haut. Elle est accélérée par la présence du protoxyde de cuivre ; peut-être en raison de la formation de quelque trace d'un formiate cuivreux, jouant le rôle d'intermédiaire, conformément à ce que j'ai établi pour la réaction de l'oxyde d'argent et de l'argent lui-même sur l'eau oxygénée ([1]).

Enfin, dans la dernière phase du phénomène, l'hydrogène, resté seul en présence de l'oxyde cuivreux, le réduit définitivement à l'état de cuivre métallique. En effet,

$$Cu^2O + H = Cu^2 + HO \text{ gaz}$$

dégage

$$-21 + 29 = +8^{Cal}.$$

On voit comment la suite des métamorphoses, étudiées avec tant de sagacité par M. Riban, s'explique et se coordonne par les relations thermochimiques des corps qui entrent en réaction.

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXI, p. 146.

DOSAGE DE L'HÉMOGLOBINE DANS LE SANG PAR LES PROCÉDÉS OPTIQUES;

PAR M. É. BRANLY.

J'ai entrepris par les procédés optiques l'analyse quantitative de quelques liquides organiques colorés. Mes recherches ont porté principalement sur le sang et les solutions d'hémoglobine.

Caractères optiques du sang et des solutions d'hémoglobine.

Le sang est rouge quand on l'observe directement. Au spectroscope, le sang oxygéné et l'oxyhémoglobine offrent deux bandes d'absorption. Ces bandes sont comprises entre les raies D et E; un espace lumineux verdâtre les sépare si la solution n'est pas trop concentrée. Le milieu de cet espace vert correspond aux raies de longueurs d'onde 563 et 558, attribuées à l'acétylène. L'extrémité rouge du spectre est la plus lumineuse. Le vert est transmis au delà de la bande d'absorption la plus réfrangible; mais le bleu et le violet n'apparaissent que si la solution est très diluée.

Quand la solution d'oxyhémoglobine est concentrée, le bleu et le violet disparaissent les premiers, puis l'espace lumineux compris entre les deux bandes d'absorption, puis le vert plus réfrangible que ces bandes, et en dernier lieu le rouge.

Le spectre de l'hémoglobine réduite offre une bande d'absorption unique, qui occupe la place de l'espace lumineux vert compris entre les deux bandes d'absorption du spectre de l'oxyhémoglobine.

La solution d'hémoglobine traitée par l'oxyde de carbone laisse passer plus aisément les rayons bleus que la solution d'hémoglobine oxygénée. Elle présente deux bandes d'absorption, comprises entre les raies D et E, mais plus voisines de E que les bandes d'absorption de l'oxyhémoglobine.

Pour obtenir l'ensemble des bandes d'absorption de la matière colorante du sang dans toute l'étendue du spectre, j'ai fait à la lumière électrique des épreuves photographiques [1] superposées du spectre transmis à travers l'eau pure et du spectre transmis à travers une solution étendue de sang ($\frac{1}{200}$ de sang) sous une épaisseur de $0^m,01$. On constate ainsi que le spectre de la solution de sang présente deux plages d'absorption principales; l'une est comprise entre les raies D et E de Fraunhofer : c'est la plage à laquelle appartiennent les deux bandes caractéristiques de l'hémoglobine; l'autre commence à la limite du vert et du bleu et s'étend jusqu'au violet. Avec cette concentration de la solution, les couleurs non absorbées sont le rouge, un étroit espace vert intermédiaire aux deux bandes caractéristiques, une large plage verte plus réfrangible que la raie E, et enfin une région violette comprenant la presque totalité du violet transmis par l'eau pure.

Étudié à l'aide des épreuves photographiques, le spectre de l'hémoglobine oxycarbonée offre les mêmes bandes d'absorption que le spectre de l'hémoglobine oxygénée.

DOSAGE DE L'HÉMOGLOBINE PAR LES PROCÉDÉS OPTIQUES.

J'ai d'abord repris tous les procédés anciennement usités et j'ai ensuite eu recours à des méthodes photométriques plus précises.

---

(1) Épreuves faites avec des plaques sèches au gélatinobromure d'argent.

Plusieurs des procédés employés jusqu'ici pour doser la matière colorante rouge du sang nécessitent l'usage répété de solutions d'oxyhémoglobine pure. Ces solutions, auxquelles on compare les diverses solutions de sang, ne peuvent se conserver que quelques jours au plus. Les procédés qui n'exigent qu'une seule fois l'emploi d'une solution titrée d'oxyhémoglobine pure sont évidemment préférables.

I. — *Dosage de l'hémoglobine par la comparaison de la couleur du sang et de la couleur d'une solution titrée d'hémoglobine.*

La solution d'hémoglobine et la solution de sang sont introduites dans deux cellules en verre à faces parallèles, de même épaisseur, qu'on place sur une feuille de papier blanc. Lorsque l'une des solutions est plus foncée que l'autre, on y ajoute de l'eau, jusqu'à ce qu'on obtienne la même coloration. Des volumes égaux des deux solutions sont supposés contenir alors la même quantité d'hémoglobine. Ce procédé est peu sensible, et on peut faire varier dans des limites assez étendues la quantité d'hémoglobine de l'une des cellules sans que le changement de couleur devienne nettement appréciable. En effet, par suite de la grande quantité de lumière rouge transmise, la variation de l'absorption dans la région verte, où l'intensité lumineuse éprouve l'affaiblissement le plus notable, n'est pas sensible à l'œil.

II. — *Dosage de l'hémoglobine au moyen du spectroscope.*

On observe la région du spectre comprise entre les raies D et E et on s'attache à suivre les variations des bandes d'absorption. Ces bandes appartiennent à une

région bien visible du spectre, et elles varient notablement pour un faible accroissement d'épaisseur de la solution employée. L'étude de cette région du spectre doit donc donner des résultats plus précis que l'étude de la lumière totale transmise.

Variation de largeur des bandes d'absorption.

Les deux bandes d'absorption principales s'étendent en largeur quand la quantité de matière colorante contenue dans la solution augmente; si les bords étaient assez nets pour que la variation de largeur pût se mesurer avec précision, on aurait là un moyen précieux de dosage; car une table, dressée une fois pour toutes avec chaque appareil de mesure, indiquerait la quantité d'hémoglobine correspondant à une largeur connue des bandes d'absorption.

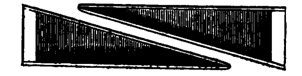
J'ai cherché à déterminer le degré de précision que comportait ce procédé; à cet effet, j'ai employé un goniomètre de Brunner. Devant la fente du collimateur était disposée une cuve de $0^m,01$ d'épaisseur, destinée à contenir les diverses solutions. La source lumineuse était une lampe Drummond. Parfois les nombres que j'ai obtenus variaient régulièrement, mais souvent aussi des mesures très soigneusement effectuées et avec des prismes de dispersions différentes ne fournissaient que des résultats incertains, à cause de la difficulté avec laquelle les limites des bandes d'absorption peuvent s'apprécier.

Disparition de l'espace vert intermédiaire.

Preyer examinait le spectre d'une source lumineuse constante, d'abord après le passage à travers une solution de sang, puis après le passage à travers une solution titrée d'hémoglobine. Il prenait une cuve en verre à faces

parallèles, distantes de $0^m,01$, à laquelle on a donné le nom d'*hématinomètre;* il y introduisait une solution titrée d'hémoglobine et l'étendait d'eau jusqu'à ce qu'il commençât à entrevoir l'espace lumineux vert compris entre les deux bandes obscures caractéristiques. Il introduisait ensuite du sang étendu d'eau dans un hématinomètre semblable, et il y versait, comme précédemment, avec une pipette divisée, assez d'eau distillée pour obtenir aussi l'apparition de l'espace vert. Des volumes égaux de ces deux solutions de sang et d'hémoglobine devaient contenir la même quantité de matière colorante. J'ai essayé ce procédé en ayant recours à diverses sources lumineuses : flamme du gaz, lumière Drummond, lumière solaire. Pour opérer plus rapidement, je faisais usage d'un appareil formé de deux prismes creux mobiles, remplis d'une solution de sang étendue au $\frac{1}{20}$ ou au $\frac{1}{30}$, et dont l'ensemble, pour une position donnée des deux prismes, offrait une épaisseur uniforme à la partie moyenne. Cette partie moyenne était

Fig. 1.



placée devant la fente d'un spectroscope; en faisant varier la position relative des deux prismes, on faisait varier l'épaisseur traversée par la lumière, et il était aisé de faire apparaître, puis disparaître, l'espace vert intermédiaire. Un verre bleu placé sur le trajet des rayons de la source lumineuse facilitait les observations, en arrêtant les rayons rouges diffusés.

Ce procédé manque d'exactitude; en effet, à cause des variations de sensibilité de l'organe visuel, l'incertitude est très grande, puisqu'on opère successivement sur les deux solutions à comparer. Je n'ai pas pu dépasser d'une façon certaine une précision supérieure à $\frac{1}{10}$.

Mesures calorimétriques.

Pour éviter les inconvénients provenant des variations de sensibilité de l'œil, on peut songer à substituer aux mesures optiques des mesures calorimétriques. Il ne s'agit pas d'examiner la transmission de la chaleur totale à travers une cuve contenant la solution; car on sait que la chaleur lumineuse rouge surpasse en intensité toutes les autres chaleurs lumineuses du spectre, et elle n'est arrêtée qu'en faible proportion par une solution de sang; au contraire, la chaleur du vert est incomparablement moins intense, et c'est sur elle que se produit surtout l'absorption; il en résulte que les variations observées dans la chaleur totale transmise à travers des solutions de richesse très différente en hémoglobine sont insignifiantes. Il s'agit donc de l'examen isolé de la chaleur qui accompagne la lumière dans la région des bandes d'absorption.

On reçoit sur une pile thermo-électrique linéaire la portion du spectre qui comprend les deux bandes d'absorption, et on note la déviation du galvanomètre avant et après l'interposition d'une auge contenant la solution de sang. Il suffit d'observer, une fois pour toutes, les déviations correspondant à des solutions titrées d'hémoglobine; une solution de sang étudiée à une époque quelconque pourra toujours être comparée à ces solutions d'hémoglobine, l'eau servant d'intermédiaire pour évaluer la sensibilité du thermomultiplicateur. Chacune des séries d'observations doit être faite avec une source calorifique constante. Ici, comme dans les mesures optiques, les solutions employées sont assez diluées pour que les matériaux du sang autres que l'hémoglobine n'exercent qu'une absorption calorifique insignifiante.

Mon thermomultiplicateur n'était pas assez sensible pour accuser la chaleur de la région du jaune vert par des

déviations suffisantes; après quelques essais infructueux, j'ai renoncé à l'employer actuellement.

Il convenait de songer aux appareils très délicats basés sur la variation de conductibilité électrique des métaux soumis à l'influence de la chaleur; malheureusement je n'ai pu me procurer ni le microtasimètre d'Edison, ni le bolomètre du professeur Langley, qui ne sont pas construits en France; j'ai fait quelques tentatives pour installer le bolomètre; le temps m'a fait défaut jusqu'ici pour en achever la construction soignée, mais il est certain que cet appareil convient aux mesures d'absorption. Il réunirait d'ailleurs les avantages du multiplicateur, qu'il surpasse beaucoup en sensibilité.

Spectrophotomètre à fentes variables de Vierordt.

Avec cet instrument, comme avec le thermomultiplicateur, les déterminations successives sont indépendantes les unes des autres, ce qui permet de n'avoir recours qu'une seule fois à la solution d'hémoglobine.

L'appareil de Vierordt est un spectroscope dans lequel la fente éclairée par la source lumineuse est partagée en deux parties indépendantes superposées; les largeurs de chacune de ces deux parties peuvent être variées au moyen d'une vis micrométrique munie d'un tambour divisé permettant d'apprécier le $\frac{1}{200}$ de millimètre.

La substance absorbante est placée devant la fente supérieure, et on fait varier les largeurs des fentes de telle façon que la plage étudiée du spectre libre présente le même éclat que la plage correspondante et superposée du spectre affaibli par l'absorption. Si les deux fentes avaient d'abord la largeur 1 et si la fente libre est réduite à 0,3, il est clair que l'intensité de la lumière transmise par la substance absorbante est les 0,3 de la lumière incidente.

Soient s la largeur de la fente libre, s' la largeur de la fente

masquée, i l'intensité de la lumière incidente; l'intensité de la lumière transmise sera $i_1 = i \frac{s}{s'}$; or $i_1 = ia^e$, e désignant l'épaisseur de la substance absorbante, a le coefficient d'absorption; il en résulte que $a^e = \frac{s}{s'}$.

Afin qu'on puisse examiner isolément une région restreinte des deux spectres, le plan focal de l'oculaire est occupé par un diaphragme. Les solutions sont introduites dans une cuve dont la moitié inférieure est en verre plein.

La méthode de Vierordt comporte théoriquement une cause d'erreur. En effet, on compare les intensités en faisant varier les largeurs des deux fentes, et le spectre correspondant à la fente la plus large est moins pur que l'autre. Pratiquement, cette cause d'erreur a peu d'influence si la largeur des deux fentes n'est pas très différente. Vierordt a d'ailleurs reconnu que la largeur initiale des deux fentes pouvait varier dans certaines limites sans que les résultats fussent modifiés. L'appareil de Vierordt est simple; il donne plus de clarté dans le violet et le bleu que les appareils dont la description va suivre. J'en ai fait usage dans des recherches sur la matière colorante de l'urine.

Pour la région du spectre où se produit l'absorption par les solutions d'hémoglobine, le spectrophotomètre de Vierordt est moins précis que les spectrophotomètres à lumière polarisée.

III. — *Méthodes photométriques basées sur l'application des lois de la polarisation de la lumière.*

Ces méthodes photométriques, proposées et employées d'abord par Arago, reposent sur l'observation de l'égalité d'intensité de deux faisceaux polarisés à angle droit.

Deux dispositions principales ont été imaginées : ou bien les deux images polarisées à angle droit sont amenées au contact, ou bien on les fait empiéter l'une sur l'autre, et on reçoit la partie commune sur un polariscope. Les images sont juxtaposées dans la première disposition ; elles sont superposées dans la seconde. Les pièces essentielles des appareils construits dans ces deux systèmes sont les mêmes.

Spectrophotomètre à faisceaux juxtaposés.

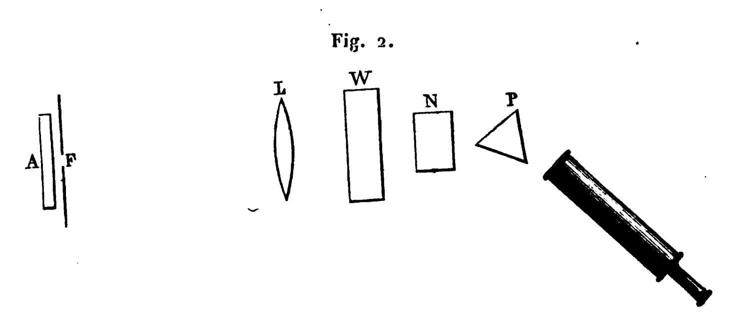
M. Glan a fait usage de cet appareil en analysant la lumière par le prisme.

Description. — Le spectrophotomètre de Glan comprend un spectroscope, c'est-à-dire un collimateur, un prisme et une lunette ; entre la lentille du collimateur et le prisme sont intercalées les pièces du photomètre : à savoir, un prisme biréfringent, qui est ici un prisme de Wollaston, puis un nicol. Le wollaston donne naissance à deux images ; la rotation du nicol permet d'amener ces deux images à l'égalité d'éclat : le nicol produit donc ici le même effet que la fente variable de Vierordt.

La fente verticale du collimateur est divisée en deux par une bande horizontale de laiton noirci. La lumière qui vient de chaque demi-fente est dédoublée par le prisme de Wollaston ; les deux faisceaux sont polarisés à angle droit. Les deux images de chaque demi-fente sont déviées en sens contraires, et verticalement, car l'angle réfringent du prisme est horizontal. Dans la partie moyenne de l'image totale, une image f_2 de la fente supérieure est contiguë à une autre f'_1 de la fente inférieure ; ces deux images f_2 et f'_1 sont polarisées à angle droit. Les faisceaux traversent le nicol N ; f_2 et f'_1 prennent alors un éclat relatif qui dépend de l'angle que la section principale du nicol fait avec la section principale du wollaston W. Au sortir du

nicol, les faisceaux tombent sur un prisme P qui les étale en spectres. Les couleurs de même réfrangibilité se correspondent sur une même verticale, car on a eu soin de tourner le wollaston jusqu'à ce que les raies de Fraunhofer fussent en prolongement dans les deux spectres. Ces spectres

Fig. 2.



sont observés avec une lunette astronomique. Dans le plan focal de l'oculaire sont disposées deux plaques noircies, formant un diaphragme et mobiles l'une par rapport à l'autre dans une rainure. On ne voit que les deux spectres utiles provenant de f_2 et f'_1 et seulement une région déterminée dans chacun d'eux.

Calcul. — J'appelle I les intensités égales des deux faisceaux qui traversent les deux demi-fentes, a et a' les coefficients d'affaiblissement relatifs aux absorptions et aux réflexions par les pièces de l'appareil, a se rapportant à la lumière polarisée dans un azimut principal, a' à la lumière polarisée dans l'azimut perpendiculaire. Quand le nicol occupe une position telle que deux spectres contigus ont le même éclat, on a

$$\text{I}\,a \sin^2 \alpha = \text{I}\,a' \cos^2 \alpha.$$

α est l'angle de rotation du nicol (égal ou supérieur à 45°), compté à partir de la position du nicol pour laquelle l'un des deux spectres d'une demi-fente est éteint.

En plaçant une substance absorbante devant l'une des fentes, l'éclat de la lumière qui en émane est diminué et devient I_1; pour rétablir l'égalité d'éclat, il faut donner au nicol une nouvelle position; α' est le nouvel angle, supérieur à 45°.

Il en résulte l'équation

$$I_1\, a \sin^2\alpha' = I\, a' \cos^2\alpha'.$$

Des deux équations précédentes on déduit

$$\frac{I_1}{I} = \frac{\operatorname{tang}^2\alpha}{\operatorname{tang}^2\alpha'}.$$

Comme les deux demi-fentes sont également éclairées, les observations peuvent n'être pas consécutives ; on a, en effet,

$$\lambda I\, a \sin^2\alpha = \lambda I\, a' \cos^2\alpha,$$
$$\mu I_1\, a \sin^2\alpha' = \mu I\, a' \cos^2\alpha',$$

λI représentant l'intensité de la lumière qui tombe sur chacune des demi-fentes dans la première expérience, μI l'intensité de la lumière qui tombe sur chacune des demi-fentes dans la deuxième expérience. On aura donc encore

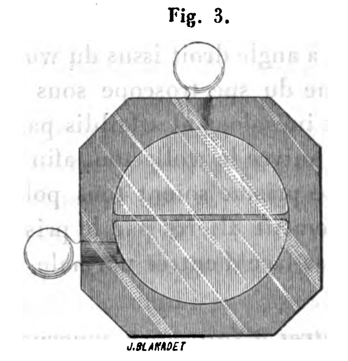
$$\frac{I_1}{I} = \frac{\operatorname{tang}^2\alpha}{\operatorname{tang}^2\alpha'}.$$

Dans mes mesures, la fente du collimateur avait une hauteur de 7^{mm}; la source lumineuse était la lampe Drummond; j'élevais ou j'abaissais le bâton de chaux de façon à obtenir un égal éclairement des deux demi-fentes. Je faisais usage d'une auge à faces parallèles, divisée en deux compartiments par une cloison horizontale (*fig.* 3) qui remplaçait la bande de laiton noirci de l'appareil de Glan.

On détermine le rapport $\frac{a'}{a} = \operatorname{tang}^2\alpha$ en dirigeant le

photomètre vers un écran uniformément éclairé et en amenant les deux spectres au même éclat. J'obtenais ainsi

Fig. 3.



très sensiblement $\alpha = 45°$, et par conséquent $a = a'$. La seconde équation devient alors simplement

$$\frac{I_1}{I} = \cot^2 \alpha',$$

et, en admettant la loi d'absorption $I_1 = I a^e$, on aurait

$$a^e = \cot^2 \alpha'$$

(e désigne l'épaisseur de la surface absorbante).

Sensibilité. — La sensibilité du photomètre dépend de la précision avec laquelle on peut décider si deux surfaces sont également éclairées ; les différences d'éclat se reconnaissent le mieux quand les surfaces se touchent ; alors, dans le cas de l'égalité, on ne distingue aucune ligne de séparation. Dans cet appareil, le contact ne peut avoir lieu que pour une région restreinte du spectre, à cause de la différence des dispersions ordinaire et extraordinaire dues au wollaston. S'il y a entre les deux spectres un espace obscur ou s'ils empiètent l'un sur l'autre, on approche ou on éloigne la fente de la lentille du collimateur jusqu'à ce qu'il y ait contact pour la plage que l'on observe. Le

prisme de Wollaston ayant un angle de dédoublement constant, sa distance à l'image réelle fournie par l'objectif détermine l'écartement des deux images.

Si le nicol était placé en avant du wollaston, les deux faisceaux polarisés à angle droit issus du wollaston tomberaient sur le prisme du spectroscope sous une incidence oblique et seraient inégalement affaiblis par la réflexion. Le nicol doit donc suivre le wollaston, afin que les rayons qui tombent sur le prisme soient tous polarisés dans le même plan et également altérés par le prisme. De même le nicol doit avoir sa face d'entrée normale.

Photomètres à faisceaux superposés.

L'égalité des deux faisceaux polarisés à angle droit est aisée à constater quand les deux faisceaux sont en partie superposés; il suffit alors d'examiner la partie commune avec un polariscope. M. Jamin et M. Wild ont employé comme polariscope le biquartz de Savart associé à un nicol.

On peut adopter une disposition semblable. L'appareil comprend alors un collimateur (dans lequel la fente est remplacée par une ouverture carrée), un nicol, un wollaston et une lunette munie du polariscope de Savart. Devant l'ouverture carrée que l'on vise avec la lunette est placée la cuve cloisonnée déjà décrite. On introduit la même solution colorée dans les deux compartiments de la cuve cloisonnée et on oriente la section principale du nicol à 45° de celle du wollaston. Il sort du wollaston quatre faisceaux égaux, dont deux polarisés à angle droit sont superposés (pour un angle de dédoublement convenablement choisi); les franges de Savart n'apparaissent pas dans cette partie commune: on les voit au contraire apparaître quand les solutions introduites dans les deux compartiments sont différentes. On les fait alors disparaître

en tournant le nicol. Pour opérer avec une solution de sang, on placera sur le trajet des rayons un verre bleu destiné à arrêter les rayons rouges.

Spectrophotomètre à faisceaux superposés.

Les mesures deviennent beaucoup plus précises quand on décompose les faisceaux par un prisme. M. Trannin et M. Violle ont employé des appareils de ce genre; j'en ai fait usage dans la plupart de mes mesures. Comme il s'agit d'observer le spectre, on peut prendre pour polariscope soit un biquartz Savart, soit l'une des lames de ce biquartz, soit une lame de quartz taillée parallèlement à l'axe (franges de Fizeau et Foucault); un nicol, qui complète le polariscope, est placé derrière la lame parallèle à l'axe.

Description. — Mon spectrophotomètre était composé de pièces indépendantes les unes des autres, supportées par des pieds à mouvement qui pouvaient glisser sur un banc d'optique [1]. (Voir *Pl. I.*)

La source lumineuse était une lampe Drummond, placée dans une lanterne de projection. Un jet de gaz d'éclairage et un jet d'oxygène étaient dirigés sur un prisme de chaux (ou mieux de magnésie) à faces planes; on retournait le bâton de chaux toutes les heures, car, dès qu'il avait commencé à se creuser, l'éclairement cessait d'être égal sur toute la hauteur de la fente. La pression du gaz et celle de l'oxygène étaient maintenues constantes par un aide (pression de l'oxygène égale à $0^m,50$ d'eau). Les rayons parallèles transmis par la lentille de la lanterne tombaient sur une fente verticale dont l'un des bords pouvait être déplacé au moyen d'une vis de très petit pas; cette fente était limitée dans sa hauteur à 7^{mm}. On pouvait

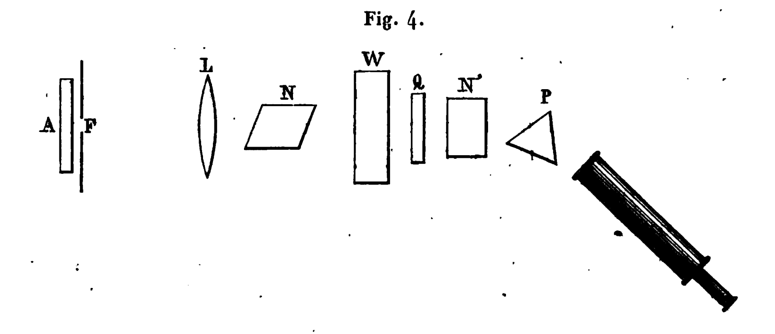
---

[1] L'appareil entier a été construit, sur mes indications, par M. Lutz.

lui attribuer une largeur variable, suivant la région du spectre que l'on étudiait spécialement; très fine pour l'étude de la région jaune et de la région verte, elle était rendue plus large pour l'observation du bleu et du violet. A $0^{m},50$ de la fente était placée la lentille du collimateur; puis, en avant du prisme et de la lunette qui complétaient le spectroscope, étaient intercalées les pièces essentielles du photomètre : un nicol N centré dans une bonnette cylindrique et muni d'une division en degrés qui mesurait sa rotation, un wollaston W à arête réfringente horizontale, un polariscope formé d'une lame de quartz de 6^{mm}, parallèle à l'axe, et d'un nicol à faces normales (*fig.* 4).

L'auge cloisonnée était placée devant la fente; le wol-

Fig. 4.



laston donnait deux images de chacune des moitiés de la fente; son dédoublement était tel que l'image ordinaire de l'une des demi-fentes et l'image extraordinaire de l'autre demi-fente se superposaient en partie. Ces deux images superposées, polarisées à angle droit, tombaient sur le polariscope.

Le passage des quatre faisceaux à travers le prisme donnait quatre spectres cannelés dont deux se recouvraient partiellement; dans ces deux derniers spectres les franges alternaient; elles disparaissaient dans une des plages de

la partie commune, lorsque l'égalité d'intensité était obtenue pour cette plage.

Quand les deux compartiments de la cuve cloisonnée renferment la même solution colorée, les franges disparaissent dans toute l'étendue de la partie commune aux deux spectres, si l'on supprime le nicol antérieur; si le nicol est placé, sa section principale doit être orientée à 45° de la section principale du wollaston ($a = a'$). Introduisons des solutions différentes dans les deux compartiments : aussitôt les franges apparaissent; mais, par une rotation convenable du nicol antérieur, on les fait disparaître dans telle ou telle région du spectre.

On introduit de l'eau dans le compartiment inférieur de la cuve et la solution colorée dans le compartiment supérieur. Les franges apparaissent dans toute l'étendue du spectre commun. On tourne le nicol antérieur d'un angle α', et les franges s'évanouissent dans une région limitée du spectre.

Calcul. — Le calcul est le même que pour le spectrophotomètre de Glan :

$$I_1 = I' \cot^2 \alpha'$$

(I_1, intensité de la lumière transmise à travers la solution dans cette partie du spectre; I', intensité transmise à travers l'eau).

Il faut un angle de rotation α'' pour faire disparaître les franges dans une autre région; ce qui donne

$$I_2 = I'' \cot^2 \alpha''$$

(I_2, intensité de la lumière transmise à travers la solution dans cette autre région du spectre; I'', intensité transmise à travers l'eau).

De là, en admettant la loi d'absorption, on écrira

$$a_1^e = \cot^2 \alpha', \quad a_2^e = \cot^2 \alpha''.$$

e représente l'épaisseur de la solution; a_1, a_2 sont les coefficients d'absorption dans les deux régions du spectre où l'on a successivement fait disparaître les franges.

Sensibilité. — La supériorité du spectrophotomètre à faisceaux superposés tient à ce qu'il fournit pour l'angle de rotation du nicol deux limites entre lesquelles cet angle est nécessairement compris. Avant que les franges aient disparu dans la partie commune, elles sont en prolongement des franges de l'un des deux spectres partiellement superposés; quand, après avoir disparu, elles réapparaissent à la suite d'une rotation trop forte du nicol, elles se trouvent en prolongement des franges du second spectre. Il y avait alors dans la partie commune excès de lumière, dû, pour le premier cas, à la lumière transmise par l'un des compartiments de la cuve, et, pour le deuxième cas, à la lumière transmise par l'autre compartiment. La position qu'il fallait donner au nicol pour produire l'effacement des franges était comprise entre les deux positions correspondant à une faible apparition des deux systèmes de franges dans la partie commune.

Réglage. — Pour régler l'appareil, on commence par supprimer le nicol antérieur; on éclaire la fente avec la flamme d'un bec Bunsen chargée de sel marin, et on tourne le wollaston de manière à amener en prolongement les raies D des deux spectres de la fente; on éclaire alors de nouveau avec la lampe Drummond, et on oriente le quartz et le nicol du polariscope de façon à obtenir des franges ayant le maximum d'éclat (quartz à 45°); on met ces franges au point avec la lunette. Une vis tangente qui commande les mouvements lents du wollaston donne le moyen de le faire tourner très légèrement, afin de produire l'entier effacement des franges dans la partie commune des deux spectres. Si les franges ne disparaissent pas, cela tient à ce que la fente n'est pas également éclairée dans toute sa hauteur. En faisant mouvoir verticalement la

source lumineuse, on obtient la disparition complète. C'est alors seulement que l'on place le nicol antérieur, et, si on le tourne pour obtenir de nouveau la disparition des franges, on voit que sa section principale doit être à 45° de celle du wollaston.

Le zéro du nicol, c'est-à-dire la direction à partir de laquelle les angles de rotation doivent être comptés, s'obtient en éteignant l'un des spectres; il vaut mieux viser directement la fente fortement éclairée et tourner le nicol de façon à éteindre l'une des images. Les quatre positions d'extinction sont à 90° l'une de l'autre; il en est de même des quatre positions du nicol qui correspondent à la disparition des franges dans la partie commune. Avant d'opérer, on doit s'assurer que ces conditions sont remplies.

Pour chaque mesure, l'angle cherché peut se déduire de quatre lectures; les positions du repère entraîné par le nicol sont sur les extrémités de deux des diamètres de la circonférence graduée. Les angles α', α'' obtenus dans la comparaison avec l'eau sont supérieurs à 45°.

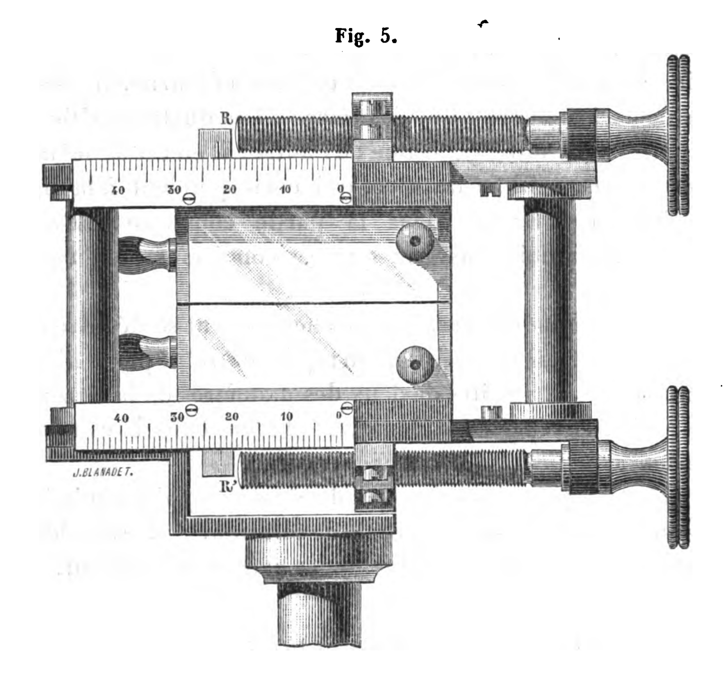
Généralement les solutions de sang que j'ai examinées contenaient 1^{cc} de sang pour 200 de solution. 1^{cc} de sang défibriné ou même un volume moindre était donc suffisant.

Compensateur à cuves prismatiques.

Dans un certain nombre d'expériences, au lieu d'employer la cuve à deux compartiments et de faire varier au moyen d'un nicol les proportions de lumière qui doivent former les deux images polarisées à angle droit fournies par le wollaston, j'ai placé devant la fente un appareil composé de deux cuves prismatiques, à angle très aigu, superposées, et dont l'arête réfringente est verticale. Chaoune des deux cuves est achromatisée par un prisme de verre qui forme une des faces principales. Les deux cuves

peuvent être déplacées isolément dans le sens horizontal, par une vis micrométrique qui entraîne dans son mouvement une graduation en millimètres dont les divisions viennent se placer en face d'un repère fixe. Quand les zéros des deux graduations sont en face des repères, les épaisseurs des deux couches liquides contenues dans les cuves

Fig. 5.



sont égales sur une ligne verticale quelconque, et par conséquent sur celle qui correspond à la fente du collimateur.

Soient les deux repères en face des zéros : si les deux cuves sont remplies de liquides inégalement colorés, la quantité de lumière qui traversera des épaisseurs égales des deux solutions sera différente, et il faudra déplacer l'une des cuves pour obtenir l'égalité de lumière transmise par les deux parties de la fente. Si les substances colorantes des deux spectres sont distinctes, on ne pourra ainsi

faire disparaître les franges que dans une région du spectre commun. Si, au contraire, les substances colorantes sont identiques, les franges disparaîtront dans toute l'étendue du spectre.

Quand on fait usage de cet appareil à cuves prismatiques, on supprime le nicol qui précède le wollaston.

L'épaisseur du liquide traversé en chacun des points d'une des cuves prismatiques se déduit d'un calcul effectué d'après les dimensions de la cuve. Chaque division correspond à une variation d'épaisseur égale à $0^{mm},184$. On commence par amener devant la fente une épaisseur connue correspondant à un trait marqué sur la cuve supérieure : cette épaisseur a $2^{mm},44$; elle est la même pour les deux cuves lorsque les zéros des graduations se trouvent en face des repères. On déplace ensuite l'une des cuves de n divisions pour faire disparaître les franges. Alors l'épaisseur 2,44 pour l'un des liquides et l'épaisseur $2,44 + n \times 0,184$ pour l'autre sont des épaisseurs équivalentes ou produisant la même absorption. Les quantités de matière colorante contenues dans un même volume de liquide sont en raison inverse des épaisseurs équivalentes.

J'introduis ordinairement dans les cuves des solutions de sang variant de $\frac{1}{40}$ à $\frac{1}{20}$ de concentration (1^{cc} de sang dans 40^{cc} ou 20^{cc} de solution). 20^{cc} suffisaient pour effectuer le remplissage des deux cuves, de façon qu'on pouvait opérer avec 1^{cc} de sang défibriné.

MESURES.

Toutes les mesures dans lesquelles l'appareil employé n'est pas mentionné ont été effectuées avec le spectrophotomètre à faisceaux superposés décrit plus haut.

Vérification de la loi d'absorption pour les solutions d'hémoglobine.

La loi d'absorption pour un liquide coloré est bien connue; elle est donnée par la formule $I_1 = Ia^e$.

a est le coefficient d'absorption, inférieur à l'unité, variable avec la couleur;

e est l'épaisseur du liquide.

J'ai vérifié cette loi, dans le cas actuel, en employant deux cuves cloisonnées, l'une de $0^m,010$ d'épaisseur, l'autre de $0^m,022$. Dans les cavités inférieures, on met de l'eau; dans les cavités supérieures, on introduit une même solution d'hémoglobine.

Désignons par α l'angle de rotation du nicol auquel correspond l'extinction des franges dans une région du spectre, quand on emploie la cuve de $0^m,010$, par α' l'angle de rotation correspondant à l'extinction dans la même région, quand on emploie la cuve de $0^m,022$.

On doit avoir

$$a^{10} = \cot^2\alpha, \qquad a^{22} = \cot^2\alpha',$$

d'où

$$10 \log a = 2 \log\cot a,$$
$$22 \log a = 2 \log\cot \alpha',$$

et

$$\frac{10}{22} = \frac{\log\cot\alpha}{\log\cot\alpha'}.$$

Pour une autre couleur, on aura

$$a_1^{10} = \cot^2\alpha_1, \qquad a_1^{22} = \cot^2\alpha'_1,$$

et

$$\frac{10}{22} = \frac{\log\cot\alpha_1}{\log\cot\alpha'_1}.$$

J'ai fréquemment vérifié ces égalités pour les solutions de sang et d'hémoglobine.

Proportionnalité entre l'absorption et la quantité de matière dissoute.

La loi de l'absorption admise, il s'agissait de vérifier si, pour la matière colorante du sang, il y a proportionnalité entre l'absorption et la quantité de matière dissoute dans un même volume de liquide. En d'autres termes, pour le même poids de substance active, l'absorption est-elle la même avec des solutions étendues ou concentrées?

Le sang est certainement un des liquides avec lesquels les mesures offrent le plus de précision, car les bandes d'absorption sont bien visibles et la variation d'intensité y est rapide.

La vérification se fait également bien avec l'appareil aux deux cuves prismatiques et avec la cuve cloisonnée.

Vérification avec l'appareil aux deux cuves prismatiques. — Sang de bœuf. 1° solution à $\frac{1}{20}$ dans la cuve inférieure, et solution à $\frac{1}{10}$ dans la cuve supérieure.

En haut, l'épaisseur 2,44 est en face de la fente, en bas il a fallu déplacer la division de 13,25; il en résulte qu'en bas l'épaisseur de liquide traversée est

$$2,44 + 13,25 \times 0,184 = 2,44 + 2,44;$$

elle est double de l'épaisseur traversée en haut, résultat conforme à la loi de proportionnalité.

2° Solution à $\frac{1}{20}$ en haut; épaisseur, 2,44. — Solution à $\frac{1}{40}$ en bas. Il a fallu déplacer la division de 13,5; l'épaisseur est $2,44 + 13,5 \times 0,184 = 4,92$; or 4,92 est très voisin de 4,88.

Lorsqu'on opère avec les cuves prismatiques, les franges, au moment de la lecture, ont disparu dans toute l'étendue de la partie commune aux deux spectres.

Vérification avec la cuve cloisonnée. — Sang de chien. Eau dans le compartiment inférieur; solution au $\frac{1}{200}$ dans le compartiment supérieur.

α est l'angle dont le nicol doit être tourné pour éteindre les franges dans la bande noire la plus large.

Eau dans le compartiment inférieur; solution au $\frac{1}{100}$ dans le compartiment supérieur.

α' est l'angle de rotation du nicol pour la bande noire la plus large.

Appliquons à ces deux solutions la loi de l'absorption; nous aurons

$$a^e = \cot^2\alpha \quad \text{et} \quad a^{e'} = \cot^2\alpha'.$$

Je trouve dans une expérience prise au hasard

$$\frac{e'}{e} = 0,51,$$

0,51 au lieu de 0,50.

La vérification peut être regardée comme suffisante, car la précision de $\frac{1}{50}$ est celle sur laquelle on peut compter dans les mesures faites avec le spectrophotomètre à spectres superposés.

Si la proportionnalité entre l'absorption et la quantité de matière dissoute n'avait pas eu lieu, il eût fallu déterminer la rotation du nicol correspondant à une solution de composition connue placée dans l'un des compartiments de la cuve cloisonnée et introduire ensuite successivement dans le même compartiment les solutions à étudier, en les étendant d'une quantité d'eau suffisante pour les amener à produire toutes le même effet.

En vertu de la proportionnalité qui vient d'être vérifiée, il ne sera pas nécessaire de modifier la concentration des solutions employées de façon à les amener à contenir toutes la même quantité de matière colorante, mais on opérera avec des solutions qui renfermeront toujours la même quantité d'eau et l'on mesurera leur absorption, d'après la rotation du nicol qui conviendra à chacune.

Identité de la matière colorante dans les divers sangs et hémoglobines.

Avant d'effectuer les dosages de l'hémoglobine dans le sang, il fallait voir si les diverses hémoglobines et les divers sangs renferment bien la même matière colorante. On sait que les deux bandes d'absorption présentent toujours le même aspect, mais on n'ignore pas, d'un autre côté, que les diverses espèces d'hémoglobine ont été obtenues cristallisées sous des formes différentes. Par suite, on a pu douter qu'il fût permis de comparer le sang humain, par exemple, à l'hémoglobine de chien.

J'ai constaté que l'absorption était la même dans toute l'étendue du spectre et qu'une solution d'un sang quelconque peut être remplacée par une épaisseur équivalente d'un autre sang.

Pour le vérifier, il est commode d'introduire deux sangs différents étendus au $\frac{1}{20}$ ou au $\frac{1}{40}$ dans les deux cuves prismatiques ; on parvient à faire disparaître les franges dans la partie commune des deux spectres, par un déplacement convenable de l'une des cuves, et elles disparaissent dans toutes les couleurs à la fois.

J'ai opéré avec les hémoglobines et sangs suivants :

Sang humain sain et à plusieurs états pathologiques,
Sang de bœuf,
Sang de chien,
Hémoglobine de chien,
Sang de cheval,
Hémoglobine de cheval,
Sang de coq,
Sang de carpe.

Si l'on veut vérifier la même identité avec la cuve cloisonnée, il faut faire une mesure spéciale et un nouveau calcul pour chaque région du spectre.

Dans une couleur particulière, on a pour deux sangs examinés successivement : $a^e = \cot^2\alpha$, $a^{e'} = \cot^2\alpha'$; on en déduit $\frac{e}{e'}$.

Pour une autre couleur, on aura $a_1^e = \cot^2\alpha_1$, $a_1^{e'} = \cot^2\alpha'_1$; le rapport $\frac{e}{e'}$ est le même que le précédent.

Il était donc légitime de prendre le même coëfficient a comme coefficient d'absorption des deux sangs examinés successivement pour la première couleur et le même coefficient a_1 pour la seconde couleur.

Évaluation de la richesse d'un sang en hémoglobine cristallisée pure.

Il est dès lors permis d'évaluer la richesse d'un sang en matière colorante d'après sa comparaison avec une solution titrée d'une hémoglobine préparée pure. J'ai rapporté toutes mes déterminations à une solution titrée d'une hémoglobine de chien que je devais à l'obligeance de M. le Dr Quinquaud.

Pour cette solution d'hémoglobine, d'après M. Quinquaud, 10^{cc} renfermaient $0^{gr},085$ d'hémoglobine cristallisée pure.

La solution titrée d'hémoglobine étendue au $\frac{1}{20}$ et contenue dans le compartiment supérieur de la cuve cloisonnée de $0^m,010$ d'épaisseur donnait, dans la bande noire d'absorption contiguë au vert, une absorption telle qu'il fallait tourner le nicol de $60°$ pour établir l'égalité avec la partie correspondante du spectre provenant de la transmission à travers l'eau pure.

D'autre part, une solution au $\frac{1}{200}$ du sang d'un chien introduite dans le même compartiment supérieur de la cuve de $0^m,10$ exigeait pour le même effet une rotation du nicol de $68°54'$.

Représentons par ε et e les épaisseurs des couches de matière colorante, de même concentration, qui produiraient les absorptions observées, ε se rapportant à la solution d'hémoglobine, e au sang de chien.

On a

$$a^{\varepsilon} = \cot^2 60^{\circ},$$
$$a^{e} = \cot^2 68^{\circ}54',$$

a étant le coefficient d'absorption pour la région de la bande noire de la masse colorante commune aux deux solutions.

On déduit de là

$$\frac{e}{\varepsilon} = \frac{\log\cot 68^{\circ}54'}{\log\cot 60^{\circ}} = \frac{0,41356}{0,23856} = 1,73.$$

Si le sang de chien avait été étendu au $\frac{1}{20}$ comme la solution d'hémoglobine, au lieu de l'être au $\frac{1}{200}$, il aurait produit l'effet d'une couche ayant une épaisseur égale à $0^{m},10$ ou égale à $17,3\varepsilon$. A volume égal, il contient donc 17,3 fois autant de matière colorante que la solution d'hémoglobine.

Ce sang contenait donc pour 10^{cc} de sang $8^{cgr},5 \times 1^{cgr},73$ d'hémoglobine cristallisée pure ou $1^{gr},47$, soit 147^{gr} par litre.

Pour des mesures faites avec des solutions au $\frac{1}{200}$, on formera $\frac{e}{\varepsilon} = \frac{\log\cot\alpha}{\log\cot 60^{\circ}}$, et on multipliera le quotient obtenu par $10 \times 8,5$ ou 85; on aura la richesse en centigrammes par 10^{cc} de sang.

Durée de conservation du sang.

La coloration du sang s'altérant parfois assez rapidement, nous devons chercher à être fixés sur la rapidité avec laquelle les mesures optiques doivent être conduites, à partir du moment où le sang a été extrait de l'artère ou de la veine.

Par un temps froid, lorsque la température est peu supérieure à 0°, j'ai pu conserver du sang sans altération notable pendant cinq ou six jours; ce sang était renfermé dans un flacon et laissé au dehors. Pour l'examiner, je formais chaque fois une nouvelle solution; j'étendais d'eau 5^{cc} de ce sang, de façon à former 1^{lit} de solution.

Sang de chien examiné du 29 janvier au 3 février.

	Angles de rotation du nicol.	
	Espace intermédiaire.	Large bande noire.
	° ′	° ′
29 janvier	54.30	59
2 février............. ..	54.36	59.24
3 février...............	54.48	59.42

Hémoglobine de cheval très étendue.

	Angles de rotation du nicol.	
	Espace intermédiaire.	Large bande noire.
	° ′	° ′
30 janvier...............	56.36	61.42
31 janvier...............	56.18	61.42

Les solutions ont pu être gelées, puis dégelées sans présenter de variations notables. A la température d'un laboratoire, vers 15°, je pouvais compter, pour les solutions au $\frac{1}{200}$, sur une conservation de près de dix heures. En examinant des solutions de sang de bœuf de deux heures en deux heures, je n'ai pas reconnu de variation supérieure aux erreurs d'observation, mais le lendemain, à vingt-quatre heures d'intervalle, je constatais généralement une altération sensible. Par des temps très chauds, par exemple en août 1881, le changement de couleur se produisait en deux ou trois heures.

Quand il y a altération, l'absorption augmente d'ordinaire dans l'espace intermédiaire et diminue dans les bandes noires. En tout cas, c'est l'absorption dans la région des bandes noires qui se maintient le plus longtemps

constante; comme c'est là d'ailleurs que la variation d'absorption est la plus forte pour un faible changement d'épaisseur et la précision la plus grande, c'est dans ces bandes noires que j'ai toujours fait disparaître les franges. Le coefficient d'absorption est le même pour les deux bandes noires, mais c'est dans la bande la plus large, c'est-à-dire dans celle qui confine au vert, que la recherche des franges était la plus commode, étant donnée la dispersion du prisme de mon appareil; c'est donc relativement à cette bande noire que je formais le rapport $\frac{e}{\varepsilon}$. Rappelons que ces rapports étaient trouvés identiques à celui-ci quand on les déterminait pour d'autres régions du spectre.

On est tenu d'effectuer les mesures optiques dans les limites de temps que je viens d'indiquer d'une façon approchée. Afin de pouvoir comparer des sangs de diverses provenances, recueillis à des époques variables, j'ai essayé de donner à la matière colorante un nouvel état où elle se conservât sans altération.

Le sang traité par l'oxyde de carbone serait-il moins altérable? J'ai opéré sur des solutions étendues, par exemple sur une solution de sang de chien au $\frac{1}{200}$. Une telle solution présente sensiblement la même absorption dans la bande noire oxycarbonée ou non oxycarbonée; l'espace vert intermédiaire est un peu plus clair dans la solution oxycarbonée.

	Angles de rotation du nicol.	
	Espace intermédiaire.	Bande noire.
Solution oxycarbonée.........	57°.42'	59°.42'
Solution non oxycarbonée.....	55.24	60.12

Résultats analogues avec une solution d'hémoglobine de cheval.

L'altération se produit à peu près aussi vite pour la solution oxycarbonée et la solution non oxycarbonée; ici encore l'absorption dans la bande noire diminue lentement,

tandis qu'elle augmente plus rapidement dans l'espace vert intermédiaire.

Pour conserver à la matière colorante un état invariable, j'ai essayé de traiter le sang par différents réactifs, tels que l'ammoniaque et la soude. Les résultats que j'ai obtenus jusqu'ici ne sont pas suffisamment concluants.

Après avoir fixé les conditions dans lesquelles il convenait d'opérer pour arriver à des évaluations précises, j'ai effectué un certain nombre de mesures; les unes sont relatives à des expériences physiologiques, les autres se rapportent à des cas pathologiques.

Je citerai quelques-uns des résultats.

Mes expériences ont porté sur des chiens. A l'entrée de l'animal au laboratoire, je lui sectionnais les nerfs récurrents, et, quelques minutes après, je lui faisais une prise de sang de 5^{cc} environ à l'artère crurale. L'examen de ce sang me faisait connaître la quantité d'hémoglobine par unité de volume du sang chez l'animal sain; cette quantité est assez variable pour chaque animal de même espèce, mais reste fixe pour chacun d'eux à l'état normal.

Le chien refusait tout aliment pendant un jour, puis son abattement cessait; il mangeait et ses plaies se cicatrisaient. Quatre ou cinq jours après l'opération, la quantité d'hémoglobine était la même qu'au début.

Il était indifférent de prendre du sang à l'artère crurale ou à la veine crurale : l'absorption restait la même.

Variations de l'hémoglobine à la suite des hémorrhagies.

Dans une hémorrhagie non interrompue, il n'y a pas de différence entre le sang du début de l'hémorrhagie et le sang de la fin.

Ainsi, dans une hémorrhagie de 400^{cc}, les 10 premiers centimètres cubes ont donné un angle du nicol égal à $57°36'$; les 10 derniers, un angle de $57°30'$.

Calculons les quantités de matière colorante d'après la comparaison avec la solution titrée d'hémoglobine (*voir* p. 262).

$$\frac{e}{\varepsilon} = \frac{\log\cot 57°36'}{\log\cot 60°} = \frac{0,19749}{0,23856} = 0,83,$$

$$\frac{e'}{\varepsilon} = \frac{\log\cot 57°30'}{\log\cot 60°} = \frac{0,19581}{0,23856} = 0,82,$$

$$0,83 \times 85 = 70,55,$$

$$0,82 \times 85 = 69,70.$$

Les poids d'hémoglobine contenus dans 10^{cc} de sang seront $0^{gr},7055$ et $0^{gr},6970$. Soit pour 1^{lit}, $70^{gr},55$ et $69^{gr},70$.

Si le sang est extrait à plusieurs reprises, l'artère étant fermée dans les intervalles à l'aide d'une pince à artères, il y a dilution du sang dans l'intervalle des prises.

Ainsi, chez un jeune chien terrier de 10^{kg}, j'ai extrait, le 9 mai, 250^{cc} à 4^{h}.

Angle de rotation........................ $67°24'$
Poids correspondant d'hémoglobine........ 159^{gr}

J'ai extrait 50^{cc} à 5^{h}.

Angle de rotation........................ $64°24'$
Poids correspondant d'hémoglobine........ 134^{gr}

La dilution s'accentue dans les jours qui suivent.

Chez un chien barbet de 16^{kg}, j'ai extrait 350^{cc} de sang, à 2^{h}, le 9 mai.

Angle de rotation du nicol................. $68°6'$
Quantité correspondante.................. 166^{gr}

puis 50^{cc} à 3^{h}.

Angle de rotation........................ $66°$
Quantité correspondante.................. 147^{gr}

Le 12 mai, nouvelle prise.

Rotation.............................	62° 6′
Poids correspondant d'hémoglobine........	115gr

La régénération se fait lentement; chez un chien vigoureux, elle a mis plus d'une semaine après une prise égale au $\frac{1}{100}$ de son poids.

24 mai, chien pesant 20kg. Hémorrhagie de 200cc.

Rotation du nicol......................	69°
Poids correspondant d'hémoglobine........	170gr

3 juin, prise d'essai.

Rotation du nicol......................	67° 36′
Quantité correspondante................	161gr

Le rétablissement n'était donc pas encore complet au bout de dix jours.

Variations de l'hémoglobine à la suite d'une injection d'eau dans les veines.

Voici le détail d'une observation relative à un chien terrier pesant 11kg.

13 *juin*. — Prise de sang de 5cc à l'artère crurale, servant à déterminer la quantité normale d'hémoglobine.

Rotation du nicol.....................	66° 30′
Poids correspondant d'hémoglobine.......	128gr,35

14 *juin*. — Injection par la veine crurale de 195cc d'eau distillée à la température de 33°.

Une demi-heure plus tard, une prise d'essai est faite à l'artère crurale :

Rotation du nicol.....................	66°
Poids correspondant d'hémoglobine.......	124gr,95

Deux heures et demie après l'injection, nouvelle prise d'essai :

Rotation du nicol....................	68°
Poids correspondant d'hémoglobine......	140gr,25

15 *juin*. — Vingt-deux heures après l'injection d'eau, nouvelle prise d'essai :

Rotation du nicol....................	64°36′
Poids correspondant d'hémoglobine......	115gr,60

Les mêmes variations ont été trouvées sur le sang d'un chien étudié, le 4 avril, avant et après une injection d'eau ; ces dosages sont d'accord avec les essais colorimétriques de M. Quinquaud (¹).

Variations de l'hémoglobine après une section complète de la moelle au-dessous de la septième vertèbre cervicale.

Première observation. — Chien pesant 25kg.

Dosage de l'hémoglobine normale, avant la section de la moelle :

Rotation du nicol....................	65°
Poids correspondant d'hémoglobine.......	118gr,15

Dosage de l'hémoglobine, vingt-quatre heures après la section de la moelle :

Rotation du nicol	62°24′
Poids correspondant d'hémoglobine......	100gr,30.

Seconde observation. — Chien pesant 16kg.

Dosage de l'hémoglobine normale, avant la section de la moelle :

Rotation du nicol....................	67°36
Poids correspondant d'hémoglobine.......	136gr,85

(¹) *Voir*, pour les détails, les *Archives de Médecine*, numéro de juillet 1882.

Dosage de l'hémoglobine, vingt-six heures après la section :

Rotation du nicol	65°42′
Poids correspondant d'hémoglobine......	123gr,25

Vingt-quatre heures après la section, la température rectale était seulement de 23°.

Dans le cas de la section complète de la moelle, la diminution de l'hémoglobine coïncide avec une diminution des phénomènes physico-chimiques de la nutrition observée par MM. Gréhant et Quinquaud.

Variations de l'hémoglobine chez l'homme dans divers cas pathologiques (1).

J'ai effectué, pendant l'année 1882, un certain nombre de déterminations de la quantité d'hémoglobine contenue dans le sang, dans divers cas pathologiques; les résultats sont d'accord avec les résultats obtenus par d'autres méthodes; je me contenterai de consigner ici quelques-unes de mes dernières mesures.

I. — *Ramollissement cérébral progressif.*

Vve Rol..., âgée de 79 ans, entrée le 26 mai 1882 à l'infirmerie des Ménages (lit n° 7).

Examen du sang le 13 juin :

Rotation du nicol	67°48′
Poids correspondant d'hémoglobine.......	138gr

Comme on le voit, la quantité d'hémoglobine n'a pas subi une diminution notable.

II. — *Insuffisance tricuspide consécutive à l'emphyseme pulmonaire.*

Coff..., agé de 74 ans, entré le 8 juin 1882 à l'infirmerie de l'hospice des Ménages (lit n° 24).

(1) Les observations ont été prises dans le service de M. le Dr Quinquaud, à l'hospice des Ménages.

Examen du sang le 13 juin :

Rotation du nicol	60°30′
Poids correspondant d'hémoglobine.......	88gr

La diminution de l'hémoglobine pouvait être mise sur le compte presque exclusif de l'affection cardiopulmonaire.

III. — *Lésion mitrale avec asystolie au début.*

M. F..., 72 ans, entré à l'infirmerie des Ménages le 15 juin 1882.

Examen du sang le 16 juin.

Rotation du nicol	68°
Poids correspondant d'hémoglobine	140gr,25

La lésion cardiaque n'avait pas donné lieu ici à une diminution sensible de l'hémoglobine.

IV. — *Carcinome de l'estomac.*

Sallen...., âgée de 70 ans, entrée le 12 janvier 1882 à l'infirmerie des Ménages (lit n° 5).

Examen du sang le 13 juin :

Rotation du nicol......................	54°12′
Poids correspondant d'hémoglobine	55gr,25

Cette altération considérable du sang devait être mise sur le compte de l'affection cancéreuse et des troubles dyspeptiques; toutefois, ces derniers jouaient un rôle accessoire, car la malade mangeait encore et buvait 700gr à 800gr de lait par jour.

L'examen du sang dans la plupart des cas pathologiques a été effectué à plusieurs reprises par divers expérimentateurs et l'on a pu proposer de recourir dans certains cas au dosage de la matière colorante pour confirmer un diagnostic.

Il serait surtout intéressant de suivre à l'aide du spectrophotomètre les variations de la quantité de matière colorante chez des malades qui sont soumis à un traitement ayant pour objet d'agir sur les globules du sang; alors il conviendrait aussi d'effectuer en même temps la numération des globules, afin d'être renseigné à la fois sur les modifications relatives au nombre et relatives à la coloration. J'entreprendrai cette étude comparative dès qu'elle me sera possible.

RÉSUMÉ.

1° L'hémoglobine exerçant son pouvoir absorbant principalement sur une région du spectre bien limitée et très visible, les spectrophotomètres sont supérieurs aux photomètres pour le dosage de la matière colorante dans le sang.

2° La comparaison des divers spectrophotomètres établit la supériorité des spectrophotomètres basés sur l'application des lois de la polarisation et surtout du spectrophotomètre à faisceaux polarisés à angle droit et superposés.

3° L'une quelconque des régions du spectre peut être choisie pour l'étude des variations quantitatives de la matière colorante du sang, mais l'absorption dans les deux bandes noires comprises entre les raies D et E est celle qui présente le plus de fixité et qui se mesure avec le plus d'exactitude; c'est à la bande noire la plus large et voisine du vert que se rapportent mes mesures.

(Un désaccord entre les déterminations effectuées dans les diverses régions du spectre est l'indice d'une altération de la matière colorante.)

4° L'appareil une fois réglé, sa précision est supérieure à $\frac{1}{50}$; en outre, à cause de la proportionnalité entre l'absorption et la quantité d'hémoglobine, il suffit de mesurer, une fois pour toutes, le pouvoir absorbant d'une hé-

moglobine pure et titrée; cela fait, un simple calcul de proportion donnera le nombre de grammes d'hémoglobine pure contenus dans 1^{lit} de sang.

5° L'identité des divers sangs et hémoglobines étant établie, une hémoglobine quelconque peut être choisie comme terme de comparaison.

6° Le sang doit être employé frais, c'est-à-dire quelques heures seulement après son extraction, et dans un délai d'autant plus court que la température est plus élevée.

7° Le dosage de l'hémoglobine au moyen du spectrophotomètre se recommande pour les recherches physiologiques et pathologiques; 1^{cc} de sang défibriné suffit; de plus, la grande dilution de la solution employée rend inappréciable l'influence des éléments du sang étrangers à la matière colorante.

8° Je me propose de comparer les résultats obtenus par la détermination photométrique de l'intensité lumineuse transmise et les résultats fournis par la numération des globules. Le rapprochement des mesures effectuées par les deux procédés permettra de distinguer les altérations relatives au nombre des globules et les altérations relatives à leur couleur.

SUR QUELQUES DÉRIVÉS DE LA MORPHINE;

Par M. Édouard GRIMAUX.

I. — *Transformation de la morphine en codéine.*

La formule de la morphine, $C^{17}H^{19}AzO^3$, et celle de la codéine, $C^{18}H^{21}AzO^3$, fixées par les travaux de Laurent et de Gerhardt [1], montrent que ces deux bases diffèrent entre elles par CH^2 et que la codéine paraît dériver de la

[1] Voir *Histoire des alcaloïdes de l'opium* (*Revue scientifique*, 1881, t. XXVIII, p. 13, 3e série).

morphine par substitution d'un groupe CH^3 à un atome d'hydrogène.

M. Howe a étudié, en 1853, l'action de l'iodure de méthyle sur la morphine, mais il a obtenu un isomère de l'iodhydrate de codéine, possédant tous les caractères d'un iodure d'ammonium quaternaire, et qui constitue l'iodure de méthyl-morphonium.

MM. Matthiessen et Wright ont précisé les relations de la morphine et de la codéine en étudiant l'action de l'acide chlorhydrique sur ces bases; avec la morphine, il se forme de l'apomorphine $C^{17}H^{17}AzO^2$ par simple enlèvement d'eau, tandis qu'avec la codéine il se produit de l'apomorphine et du chlorure de méthyle :

$$C^{18}H^{21}AzO^3 + HCl = C^{17}H^{17}AzO^2 + H^2O + CH^3Cl.$$

Ils ont donc admis dans la morphine l'existence d'un groupe OH et dans la codéine celle d'un groupement OCH^3; mais rien n'indiquait la possibilité de transformer la morphine en codéine.

En considérant les diverses réactions de la morphine, ses propriétés réductrices, sa solubilité dans les alcalis et les terres alcalines, j'ai pensé qu'elle se rapprochait des phénols par ces caractères. La morphine serait donc un corps de fonction mixte renfermant au moins un groupe OH phénolique, et la codéine serait l'éther méthylique de la morphine, considérée comme phénol.

Pour réaliser cette transformation, il y avait donc lieu d'appliquer le procédé habituel qui permet d'obtenir les éthers des phénols, chauffer la morphine en présence de l'alcool avec de la potasse ou de la soude et de l'iodure de méthyle.

On dissout la morphine (1^{mol}) dans vingt fois son poids d'alcool après avoir dissous dans celui-ci 1^{at} de sodium, on ajoute 1^{mol} d'iodure de méthyle, et on chauffe doucement le mélange dans un ballon en communication avec un réfrigérant ascendant; il se déclare une vive réaction

qui se calme bientôt; en maintenant le liquide en ébullition tranquille, pendant un quart d'heure environ, la réaction est complète.

Pour extraire la base formée, on évapore l'alcool à siccité, on reprend le résidu par l'eau acidulée d'acide chlorhydrique, et, après avoir ajouté de la potasse, on agite la solution avec de l'éther. L'éther s'empare de la codéine et l'abandonne par évaporation; on la purifie par les procédés ordinaires : transformation en chlorhydrate cristallisé, décomposition du chlorhydrate par la potasse et cristallisation dans l'éther ou l'alcool faible.

Le rendement est très faible : on n'obtient que 2^{gr} de chlorhydrate de codéine pour 20^{gr} de morphine; le phénomène se complique d'une réaction secondaire. On sait que l'iodure de méthyle s'unit aux bases tertiaires presque aussi facilement que l'acide iodhydrique : aussi se forme-t-il surtout dans cette réaction de l'iodométhylate de morphine sodée, tandis qu'une faible portion de l'iodure de méthyle réagit sur la morphine sodée par double décomposition.

En effet, en traitant par l'eau le résidu insoluble dans l'éther, on en extrait de l'iodométhylate de morphine $C^{17}H^{19}AzO^3,CH^3I$. Si, au lieu de le traiter par l'eau, on le fait bouillir pendant quelques instants avec une solution alcoolique d'iodure de méthyle, on obtient de l'iodométhylate de codéine. Quand on fait réagir 2^{mol} d'iodure de méthyle sur 1^{mol} de morphine et 1^{mol} de soude en présence de l'alcool, on n'obtient pas de codéine libre, mais seulement de l'iodométhylate de codéine.

La codéine dérivée de la morphine présente tous les caractères de la codéine extraite de l'opium; comme cette dernière, elle fond à 153°. Elle possède la même solubilité dans l'eau, l'alcool, l'éther, le même pouvoir rotatoire. Séchée à 100°, elle perd 5,84 pour 100 d'eau; la formule $C^{18}H^{21}AzO^3 + H^2O$ exige une perte de 5,67.

La base privée d'eau de cristallisation a donné les résultats suivants à l'analyse.

$0^{gr},355$ de matière ont fourni $0^{gr},941$ d'acide carbonique et $0^{gr},2315$ d'eau.

	Trouvé.	Calculé $C^{18}H^{21}AzO^{3}$.
Carbone..........	72,19	72,24
Hydrogène........	7,23	7,02
Azote............	»	4,68
Oxygène..........	»	16,06
		100,00

Enfin l'identité est confirmée par la forme cristalline que M. Friedel a eu l'obligeance de déterminer :

« Les cristaux de codéine artificielle sont, comme ceux de codéine naturelle, des prismes orthorhombiques *m* modifiés seulement par des faces e^1 et de petites facettes e^2.

» Les faces sont brillantes, mais inégales ; cela est vrai aussi de la codéine naturelle, ainsi qu'on le voit par les divergences de mesures publiées par Miller, Kopp, Senarmont et par M. Des Cloizeaux. On a mesuré comparativement les cristaux de codéine artificielle et ceux de codéine naturelle et l'on a trouvé (angle des normales) :

	Codéine artificielle.	Codéine naturelle.		
mm...	87°2'	87°45'	Miller....... / Des Cloizeaux.	87°40' / 87,48
e^1e^1...	78,55	79,9	Kopp.......	78,30
e^1m...	63,40	63,47	Miller.......	63,42
e^1e^2...	16,30	17,3	Calcul..... / Miller.....	17,8

» Les deux espèces de cristaux offrent un clivage très facile, parallèle à la base *p*. » (FRIEDEL.)

Iodométhylate de codéine $C^{18}H^{21}AzO^{3},CH^{3}I$. — Cet iodure d'ammonium quaternaire se prépare, soit par l'action de l'iodure de méthyle sur la codéine, soit, comme il a été dit plus haut, par l'ébullition, pendant une demi-heure, d'une solution de morphine dans l'alcool, en présence de la soude, avec un excès d'iodure de méthyle (1^{mol}

de morphine avec vingt fois son poids d'alcool, 1^{mol} de soude et 2^{mol} d'iodure de méthyle (¹).

L'iodométhylate de codéine, presque entièrement insoluble dans l'alcool, se dépose pendant la réaction. On le purifie en le faisant cristalliser dans son poids d'eau bouillante. Il se présente sous deux aspects différents suivant les conditions de la cristallisation. Par refroidissement rapide, il est en fines aiguilles soyeuses renfermant de l'eau de cristallisation; en abandonnant la solution à un refroidissement lent, ce qu'on obtient en plongeant le ballon dans un grand bain-marie préalablement porté à l'ébullition, il se sépare sous la forme de cristaux durs, transparents, assez volumineux, anhydres.

L'iodométhylate préparé soit avec la codéine, soit avec la morphine, présente absolument les mêmes caractères.

Les analyses ont été faites avec de l'iodométhylate de codéine synthétique, en cristaux anhydres :

I.	Matière	0,370
	Acide carbonique	0,717
	Eau	0,1975
II.	Matière	0,470
	Acide carbonique	0,905
	Eau	0,254
III.	Matière	0,424
	Iodure d'argent	0,222

	Trouvé. I.	II.	III.	Calculé $C^{18}H^{21}AzO^{3}CH^{3}I$.
Carbone	52,85	52,51	»	51,71
Hydrogène	5,93	6,00	»	5,44
Azote	»	»	»	3,17
Iode	»	»	28,28	28,81
Oxygène	»	»	»	10,87
				100,00

(¹) Pour avoir exactement la quantité de soude, on pèse une quantité correspondante de sodium et on le dissout dans l'alcool avant d'y ajouter la morphine.

L'iodométhylate de codéine traité à froid par l'oxyde d'argent fournit un hydrate d'ammonium quaternaire qui perd de l'eau pendant l'évaporation de sa solution et se transforme en une base tertiaire fusible à 118°,5, la méthocodéine, qui sera décrite plus loin.

II. — *Codéthyline* (*éthyl-morphine.*)

La facilité avec laquelle l'iodure de méthyle s'unit par addition à la morphine et à la codéine explique les faibles rendements en codéine que fournit l'action de l'iodure de méthyle sur la morphine sodée. L'iodure d'éthyle ne s'unissant à ces bases qu'avec une grande lenteur, il était probable qu'en le faisant réagir sur la morphine sodée on obtiendrait une morphine éthylée, homologue de la codéine et dont le rendement serait beaucoup plus avantageux.

En effet, en opérant avec l'iodure d'éthyle comme avec l'iodure de méthyle, on obtient, suivant le même procédé, une base nouvelle homologue de la codéine, et qui représente l'éther éthylique de la morphine considérée comme phénol :

$$C^{19}H^{23}AzO^{3} = C^{17}H^{18}AzO^{3}, C^{2}H^{5}.$$

C'est l'éthyl-morphine ou *codéthyline;* la codéine étant un éther de la morphine, on peut donner à ses différents éthers le nom générique de *codéines;* la codéine ordinaire ou éther méthylique serait alors la *codométhyline.*

La codéthyline $C^{19}H^{23}AzO^{3}$ cristallise avec 1^{mol} d'eau, en belles lames dures, brillantes, un peu moins solubles dans l'eau bouillante que la codéine, car elle exige trente-cinq à quarante fois son poids d'eau; elle est très soluble dans l'alcool et dans l'éther ; elle fond à 83° en un liquide limpide qui ne cristallise pas par solidification, mais se prend en une masse vitreuse et transparente; maintenue quelques heures à 100°, elle s'altère en brunissant et fond, après refroidissement, entre 55° et 60°.

On l'obtient très bien cristallisée en la dissolvant dans deux fois son poids d'alcool, ajoutant à cette solution le double de son poids d'eau, faisant bouillir avec du noir animal et abandonnant la liqueur filtrée à un refroidissement très lent.

Elle est précipitée de ses sels par la potasse et les carbonates alcalins, mais n'est pas déplacée par l'ammoniaque.

Le *chlorhydrate* est en fines aiguilles groupées en mamelons.

L'acide sulfurique ne la colore pas. Chauffée à 20° avec de l'acide sulfurique additionné de perchlorure de fer, elle se colore en bleu. Cette réaction, indiquée par M. Hesse pour la codéine, paraît appartenir à tous les éthers de la morphine.

La codéthyline séchée simplement pendant vingt-quatre heures dans l'air sec a donné des chiffres qui correspondent à un hydrate à 1^{mol} d'eau.

Matière	0,369
Acide carbonique	0,9315
Eau	0,272

	Trouvé.	Calculé $C^{19}H^{23}AzO^3, H^2O$.
Carbone	68,84	68,88
Hydrogène	8,19	7,55
Azote	»	4,22
Oxygène	»	19,35
		100,00

Séchée dans le vide jusqu'à ce qu'elle ne perde plus de poids, elle a donné à l'analyse des chiffres correspondant à la formule $C^{19}H^{23}AzO^3, \frac{1}{2}H^2O$.

I.	Matière	0,321
	Acide carbonique	0,8325
	Eau	0,215
II.	Matière	0,3525
	Acide carbonique	0,913
	Eau	0,2435

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé $C^{19}H^{23}AzO^{3},\frac{1}{2}H^{2}O$.
Carbone...	70,73	70,63	70,83
Hydrogène.	7,44	7,63	7,45
Azote.....	»	»	4,34
Oxygène...	»	»	17,38
			100,00

L'existence d'une demi-molécule d'eau dans cette base vient à l'appui de l'opinion de MM. Wright et Matthiessen, qui regardent la morphine et la codéine comme ayant des formules doubles de celles qui leur sont ordinairement attribuées.

La chaleur altérant la codéthyline, on ne peut lui enlever ainsi la totalité de son eau de cristallisation, mais l'analyse de l'iodométhylate vient à l'appui de la formule $C^{19}H^{23}AzO^{3}$.

Iodométhylate de codéthyline. — La codéthyline se comporte comme la codéine avec l'iodure de méthyle; en chauffant au réfrigérant ascendant la codéthyline dissoute dans quatre fois son poids d'alcool avec son poids d'iodure de méthyle et évaporant après la réaction la moitié de l'alcool, on obtient une masse cristalline qu'on fait recristalliser dans l'eau bouillante (20 parties). La solution, par refroidissement rapide se prend en petites aiguilles enchevêtrées, formant une masse volumineuse de l'aspect de l'empois d'amidon. Par refroidissement lent, on obtient de beaux cristaux durs, limpides, volumineux d'iodométhylate de codéthyline $C^{19}H^{23}AzO^{3}, CH^{3}I$.

I.	Matière...........	0,367
	Acide carbonique...	0,703
	Eau..............	0,197
II.	Matière...........	0,4805
	Iodure d'argent....	0,245

	Trouvé. I.	II.	Calculé $C^{19}H^{23}AzO^{3}, CH^{3}I$.
Carbone...	52,49	»	52,74
Hydrogène.	5,96	»	5,76
Iode......	»	27,55	27,92
Azote.....	»	»	3,06
Oygène....	»	»	10,54
			100,00

L'iodométhylate de codéthyline traité par l'oxyde d'argent à froid fournit une base tertiaire, bien cristallisée, fusible à 132° et présentant avec l'acide sulfurique la même réaction que la méthocodéine.

Les autres iodures alcooliques agissent comme l'iodure de méthyle et d'éthyle sur la morphine sodée; il en est de même de l'épichlorhydrine, du bromure d'allyle, du chlorure de benzyle qui donne un chlorobenzylate de benzylmorphine cristallisé, de l'acétochlorhydrine méthylénique, du bromure d'éthylène, etc.

Il y a donc là une réaction générale qui permet d'obtenir avec la morphine une série de bases nouvelles, aussi nombreuse que la série des éthers d'un phénol.

Les bases que fournissent l'iodure de propyle, le bromure d'allyle, l'épichlorhydrine, l'iodure d'amyle, n'ont pas été obtenues à l'état cristallisé; l'étude n'en a pas été poursuivie.

Avec le bromure d'éthylène, il se forme une base bien cristallisée, la dicodéthine ou éthylène-dimorphine :

$$C^{36}H^{40}Az^{2}O^{6} = (C^{17}H^{18}AzO^{3})^{2}C^{2}H^{4}.$$

III. — *Dicodéthine* (*éthylène-dimorphine*).

Pour préparer la dicodéthine, on dissout la morphine dans l'alcool sodé, on ajoute un poids égal de bromure d'éthylène et l'on chauffe pendant une heure au réfrigé-

rant ascendant. On évapore à siccité au bain-marie, on reprend le résidu à chaud par de l'eau acidulée d'acide chlorhydrique et on précipite par la potasse. La nouvelle base se sépare sous la forme d'une matière résineuse qui s'agglomère par l'agitation et qui durcit par des lavages à l'eau froide.

On l'obtient cristallisée en la dissolvant dans environ trois fois son poids d'alcool à 85° bouillant, ajoutant autant d'eau et faisant bouillir avec un peu de noir animal. Les cristaux qui se déposent après quelques heures sont purifiés par une seconde cristallisation dans les mêmes conditions.

La dicodéthine cristallise en petites aiguilles légères, blanches, insolubles dans l'éther, facilement solubles dans l'alcool. Par l'action de la chaleur, elle noircit et se décompose sans fondre au-dessus de 200°. Chauffée à 20° avec de l'acide sulfurique additionné de chlorure ferrique, elle se colore en bleu comme la codéine et la codéthyline.

Séchée à 100°, elle a donné à l'analyse les chiffres suivants :

I.	Matière	0,3355
	Acide carbonique	0,885
	Eau	0,2175
II.	Matière	0,360
	Acide carbonique	0,953
	Eau	0,227

	Trouvé.		Calculé
	I.	II.	$C^{36}H^{40}Az^{2}O^{6}$.
Carbone	71,94	72,19	72,48
Hydrogène	7,20	7,00	6,71
Azote	»	»	4,70
Oxygène	»	»	16,11
			100,00

Elle donne un chlorhydrate cristallisant facilement en petits prismes durs, incolores, très solubles dans l'eau.

IV. — *Action de l'acétochlorhydrine méthylénique.*

La morphine sodée, chauffée avec l'acétochlorhydrine méthylénique CH^2, Cl, OC^2H^3O, réagit en donnant une base nouvelle qu'on extrait en évaporant la liqueur à siccité, reprenant à froid par l'eau acidulée d'acide chlorhydrique et précipitant par le carbonate de soude ; la solution n'est précipitée ni par la potasse, ni par l'ammoniaque. La solution éthérée de cette base l'abandonne par évaporation sous l'aspect d'une matière gommeuse, déliquescente, se desséchant dans le vide en une masse dure. D'après son mode de formation, cette base doit être une *oxacétylcodéine*

$$C^{17}H^{18}AzO^3, CH^2(OC^2H^3O).$$

Comme elle constitue un éther du glycol méthylénique, elle est peu stable et se détruit par l'ébullition avec l'eau, en régénérant de la morphine. Elle n'a pas été analysée à cause de son peu d'intérêt.

L'acide sulfurique la dissout à froid en se colorant en pourpre foncé.

V. — *Méthocodéine.*

L'iodométhylate de codéine dissous dans vingt fois son poids d'eau et traité à froid par l'oxyde d'argent est rapidement décomposé ; la liqueur filtrée est fortement alcaline et paraît renfermer un hydrate d'ammonium quaterternaire; mais par simple distillation dans le vide, au bain-marie, elle se trouble et dépose une huile qui cristallise en partie par évaporation à siccité. Ce résidu, repris par l'éther, fournit des cristaux un peu colorés. On les purifie en les dissolvant à chaud dans deux fois leur poids d'alcool, ajoutant de l'eau jusqu'à trouble apparent, faisant bouillir avec du noir animal, filtrant la solution et l'abandonnant à un refroidissement lent.

On obtient ainsi des lames dures et brillantes, pré-

sentant tous les caractères d'une base tertiaire. Elle paraît constituer la méthocodéine $C^{19}H^{23}AzO^{3}$ et provenir d'une déshydratation de l'hydrate de méthyl-codéine; cette réaction est analogue à celle qu'a étudiée M. Claus sur les iodométhylates des alcaloïdes du quinquina. Ces iodométhylates, par l'action de la potasse, se transforment en bases tertiaires; l'iodométhylate de cinchonine, par exemple, fournit de la méthylcinchonine.

La méthocodéine se produit également dans les conditions indiquées par M. Claus, c'est-à-dire par l'action de la potasse sur l'iodométhylate de codéine, mais elle est alors plus colorée et plus difficile à purifier. Dans la production de la codéine au moyen de l'iodure de méthyle et de la morphine sodée, il se fait également une petite quantité de cette base, à l'état d'iodhydrate, car la codéine brute en présente les réactions colorées, et l'iodométhylate de codéine non recristallisé en donne un peu par l'addition de potasse à froid.

La méthocodéine fond à 118°,5; maintenue quelque temps à cette température elle brunit et s'altère; elle est très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Les sels précipitent par la potasse et par l'ammoniaque.

Arrosée d'acide sulfurique, elle se colore en rouge brun; par l'addition de quelques gouttes d'eau, cette coloration passe au violet-pensée intense; une plus grande quantité d'eau la fait virer au rouge, puis la détruit complètement.

Les analyses nombreuses qu'on a faites de cette base, séchée à 100°, malgré la constance du point de fusion et l'apparence d'une homogénéité parfaite, n'ont pas donné des résultats satisfaisants; cependant on a varié les procédés d'analyse en employant soit l'oxyde de cuivre, soit le chromate de plomb, ou en opérant toute la combustion dans un courant d'oxygène.

L'analyse d'un premier échantillon, cristallisé en très belles lames par un refroidissement très lent de la solution

alcoolique, a donné des chiffres assez voisins de ceux qu'exige la méthocodéine $C^{19}H^{23}AzO^{3}$.

Matière	0,3505
Acide carbonique	0,931
Eau	0,227

	Trouvé.	Calculé $C^{19}H^{23}AzO^{3}$.
Carbone	72,44	72,84
Hydrogène	7,19	7,34
Azote	»	4,47
Oxygène	»	15,35
		100,00

D'autres analyses, exécutées sur d'autres échantillons, ont donné des chiffres différents, correspondant à une teneur en carbone variant de 70 à 72 pour 100. Il me semble que dans certaines conditions il se forme un hydrate analogue à celui de la codéthyline, qui cristallise avec $\frac{1}{2}H^{2}O$, et ne perdant pas son eau à 100°. L'hydrate à $\frac{1}{2}H^{2}O$ exige 70,83 de carbone et 7,45 d'hydrogène, et peut être mélangé avec la méthocodéine anhydre.

On a obtenu en effet avec d'autres échantillons les résultats suivants :

I.	Matière	0,3575
	Acide carbonique	0,925
	Eau	0,256
II.	Matière	0,309
	Acide carbonique	0,802
	Eau	0,208

	Trouvé.		Calculé
	I.	II.	$C^{19}H^{23}AzO^{3}+\frac{1}{2}H^{2}O$.
Carbone	70,56	70,78	70,83
Hydrogène	7,94	7,48	7,45
Azote	»	»	4,34
Oxygène	»	»	11,38
			100,00

L'iodométhylate de codéthyline

$$C^{17}H^{28}AzO^{2}(OC^{2}H^{5}), CH^{3}I,$$

décomposé par l'oxyde d'argent, fournit une base analogue à la méthocodéine, présentant la même réaction avec l'acide sulfurique, mais en différant par son point de fusion, qui est situé à 132°. Je me propose de reprendre l'étude de ces bases, qui me paraît nécessiter de nouvelles recherches.

VI. — *Action des aldéhydes sur la morphine et ses dérivés.*

M. Baeyer a montré que les hydrocarbures aromatiques et les phénols réagissent sur les aldéhydes en présence de l'acide sulfurique et s'y unissent avec élimination d'eau. Ainsi, en employant l'aldéhyde formique ou plutôt les corps qui peuvent fournir cette aldéhyde par l'action de l'acide sulfurique, on constate qu'elle s'unit à deux molécules du composé aromatique et qu'il se sépare une molécule d'eau; par exemple, on obtient avec la benzine et l'aldéhyde formique du diphényl-méthane, suivant l'équation

$$\underbrace{CH^{2}O}_{\substack{\text{Aldéhyde}\\\text{formique.}}} + \underbrace{2\,C^{6}H^{6}}_{\text{Benzine.}} = \underbrace{CH^{2}\left\langle\begin{matrix}C^{6}H^{5}\\C^{6}H^{5}\end{matrix}\right.}_{\substack{\text{Diphényl-}\\\text{méthane.}}} + H^{2}O.$$

Dans ce genre de réaction les liqueurs offrent des colorations variées, produites par l'acide sulfurique en excès.

La morphine se comportant comme un phénol et paraissant appartenir à la série aromatique, j'ai essayé de la traiter par l'aldéhyde formique en présence de l'acide sulfurique.

Comme substances fournissant de l'aldéhyde formique, j'ai employé soit le méthylal $CH^{2}(OCH^{3})^{2}$, soit l'acéto-

chlorhydrine méthylénique de M. Henry, CH^2, Cl, OC^2H^3O.

Quand on ajoute à de la morphine pulvérisée, ou mieux, dissoute dans l'acide acétique cristallisable, quelques gouttes de méthylal ou d'acétochlorhydrine méthylénique, puis de l'acide sulfurique en excès, la liqueur se colore immédiatement en rose, puis la teinte fonce rapidement et en quelques minutes devient absolument semblable à celle d'une solution concentrée de permanganate de potassium; l'addition de l'eau fait passer la couleur au rose vif, puis la détruit entièrement.

En laissant en contact pendant vingt-quatre heures le mélange de morphine, de méthylal et d'acide sulfurique, étendant d'eau et précipitant par l'ammoniaque, on recueille une nouvelle base, jaune, amorphe, très soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther, insoluble dans la benzine, et possédant la propriété de se colorer immédiatement en pourpre violacé par l'acide sulfurique.

Cette base, dont je n'ai pas poursuivi l'étude, se formant dans les mêmes conditions que les corps observés par M. Baeyer, me paraît devoir renfermer :

$$C^{35}H^{38}Az^2O^6 = CH^2(C^{17}H^{18}AzO^3)^2$$

Les éthers de la morphine se comportent de la même façon avec l'acétochlorhydrine méthylénique et l'acide sulfurique; ils donnent des solutions présentant exactement la même coloration : telles sont la codéine, la codéthyline, l'éthylène-morphine ou dicodéthine, et une base amorphe formée dans l'action de l'épichlorhydrine sur la morphine sodée.

En présence de l'aldéhyde benzoïque, la morphine et ses éthers réagissent également sous l'influence de l'acide sulfurique; les liqueurs se colorent en un jaune orangé, possédant la teinte des solutions de bichromate de potassium.

Ces réactions, outre qu'elles peuvent fournir un nombre

considérable de bases nouvelles, permettent de caractériser la morphine et ses éthers, mais seulement ceux qui renferment des radicaux saturés; la codallyline, base amorphe, qui se forme par l'action du bromure d'allyle sur la morphine sodée, ne donne pas de coloration violette avec l'acétochlorhydrine méthylénique et l'acide sulfurique. Il en est de même de la thébaïne, qui, d'après sa formule, pourrait être une vinyl-morphine

$$C^{17}H^{18}AzO^{3}, C^{2}H^{3}.$$

Constitution de la morphine.

La morphine fondue avec la potasse donne une matière résineuse, soluble dans les alcalis, insoluble dans les acides, possédant une odeur phénolique et paraissant constituer un phénol à poids moléculaire élevé. Je me proposais d'étudier ce corps, de faire réagir sur lui le perchlorure de phosphore, la poudre de zinc, pour arriver à déterminer la nature de l'hydrocarbure générateur de la morphine, quand M. de Gerichten a montré que la morphine est un dérivé du phénanthrène $C^{14}H^{10}$.

M. de Gerichten a eu, en effet, l'heureuse idée de distiller la morphine avec de la poudre de zinc; il a obtenu du phénanthrène $C^{14}H^{10}$ et une base $C^{17}H^{11}Az$, qui paraît être la *phénanthrène-quinoléine*. Devant la découverte de ce fait important, j'ai cru devoir renoncer à poursuivre mes recherches sur la constitution et la synthèse de la morphine.

SUR L'APPARITION DU MANGANÈSE A LA SURFACE DES ROCHES;

PAR M. BOUSSINGAULT.

Les torrents de la chaîne littorale de Venezuela charrient vers la mer des blocs de granite, de gneiss, de micaschiste; sur la côte de la Guayra, je remarquai des galets de quartz colorés à la surface soit par de l'oxyde rouge de fer, soit par une substance noire ressemblant à de la plombagine. L'épaisseur de ces enduits très adhérents ne dépassait pas $\frac{1}{10}$ de millimètre. Comment ces cailloux roulés avaient-ils été recouverts d'une pellicule de carbone? Cette question me préoccupa jusqu'à ce qu'un examen, fait dans le laboratoire de Santa-Fé-de-Bogotá, me démontrât que la coloration n'était pas due à du carbone, comme je l'avais supposé, mais à du bioxyde de manganèse. Au reste, cette teinte noire, observée non plus sur du quartz charrié par les eaux d'un ruisseau, mais à la surface de roches granitiques, avait déjà fixé l'attention d'Alexandre de Humboldt, durant la mémorable navigation qu'il exécuta sur les grands fleuves de l'Amérique méridionale, pour étudier et fixer astronomiquement cette singulière bifurcation qui met en relation directe l'Orénoque et l'Amazone, contestée pendant si longtemps par les géographes.

Généralement, pour se rendre du haut Orénoque aux possessions brésiliennes, on remontait le Temi, le Tuamini jusqu'à la mission de Java, établie au milieu d'un dédale de rivières; on traînait la pirogue sur terre jusqu'au Caño Pumicin qu'on descendait sans obstacle pour parvenir au rio Negro, affluent de l'Amazone, conduisant au fortin de San Carlos. C'est la route qu'on suivait ordinairement, bien qu'on affirmât qu'il était possible d'accomplir ce voyage

sans passer par des *portages*. Cette voie de communication fut découverte par le P. Roman en 1744, alors qu'il visitait les établissements de son ordre placés au-dessus des cataractes. Parvenu au confluent du Guaviare et de l'Atapabo, là où l'Orénoque prend subitement la direction du Sud au Nord, il aperçut une pirogue montée par des gens vêtus à l'européenne. Dans des solitudes où l'on se tient continuellement en garde contre l'attaque des animaux, ce que l'homme redoute le plus, ce qui éveille chez lui une forte appréhension, c'est l'apparition soudaine de son semblable. Alarmé, le missionnaire arbora la croix en signe de paix. Il venait de rencontrer des Portugais qui furent très étonnés d'apprendre que, partis de l'Amazone, ils naviguaient sur l'Orénoque, où ils étaient arrivés par le rio Cassiquiare, commun aux deux bassins. La découverte du P. Roman se répandit avec une telle rapidité que bientôt de la Condamine put l'annoncer dans une séance publique de l'Académie des Sciences.

Humboldt, après avoir passé les cataractes, se rendit à l'Amazone par les marécages et les portages. De San Carlos il revint dans le haut Orénoque en remontant le Cassiquiare. C'est la route la plus longue, la plus pénible; l'isolement absolu où l'on est plongé fait éprouver de vives sensations « en franchissant les rapides d'un cours d'eau dont les rives couvertes de forêts sans souvenir des temps passés frappent l'imagination, en rappelant, que dans cet intérieur du Nouveau-Monde, on s'accoutume presque à regarder l'homme comme n'étant pas essentiel à l'ordre de la nature. La terre est surchargée d'une végétation dont rien n'arrête le libre développement; une couche immense de terreau manifeste l'action non interrompue des forces organiques. Les crocodiles, les boas sont maîtres de la rivière; le jaguar, le pécari, la danta et les singes vivent sans crainte et sans péril; ils sont établis comme dans un antique héritage. Cet aspect d'une nature animée, dans la-

quelle l'homme n'est rien, a quelque chose d'étonnant et de triste. On s'y fait même avec peine sur l'Océan et dans les sables de l'Afrique, quoique, dans ces lieux où rien ne rappelle nos champs, nos bois et nos ruisseaux, on soit moins étonné de la vaste solitude que l'on trouve ici dans un pays fertile, paré d'une éternelle verdure; on cherche en vain la trace de la présence de l'homme; on se croit transporté dans un monde différent de celui dans lequel on est né. Ces impressions sont d'autant plus prononcées qu'elles ont plus de durée. »

Humboldt a décrit les *Raudales,* leur situation avec la chaîne isolée de Parime, formant des digues transversales entravant le cours du grand fleuve. Rien de plus imposant que l'aspect de ces lieux. « Les *rapides,* cette suite de cataractes, cette nappe immense d'eau et de vapeurs éclairées par les rayons du Soleil couchant font croire que l'Orénoque est suspendu au-dessus de son lit (1). »

Les missions d'Atures et de Maïpures sont sur un granite quelquefois amphibolique. Leur climat est des plus malsains, les fièvres pernicieuses y règnent pendant une partie de l'année; on les attribue à une forte chaleur, à une humidité excessive de l'air, à une mauvaise nourriture, et, d'après les indigènes, aux exhalaisons vénéneuses qui s'élèvent des roches dénudées (2). Cette dernière assertion mérite d'autant plus d'attention qu'elle est en rapport avec un phénomène physique observé dans différentes parties du globe et qui n'a pas été suffisamment expliqué.

Entre les missions de Carichana et Santa Barbara, partout où l'Orénoque baigne périodiquement les granites, ceux-ci sont luisants, noirs; la matière colorante ne pé-

---

(1) Humboldt.
(2) *Ibid.*

nètre pas dans la roche : elle est généralement sur les parties quartzeuses; les cristaux de feldspath sont d'un blanc rougeâtre et en saillie sur le fond coloré. Humboldt a remarqué que les énormes masses pierreuses se présentent tantôt en rhomboïdes, tantôt en hémisphère propre aux granites séparés en blocs; elles donnent au pays un aspect lugubre, leur teinte contrastant avec celle de l'écume du fleuve qui les couvre et de la végétation qui les environne. Les Indiens disent que ces roches sont brûlées, calcinées par le soleil; on les suit jusqu'à 50 toises au-dessus du rivage, à une hauteur que les eaux n'atteignent plus, même dans les grandes crues. Comment concevoir ces changements de couleurs? Remarquons d'abord que ce phénomène n'appartient pas seulement aux cataractes de l'Orénoque : on le retrouve dans les deux hémisphères.

Lorsqu'à son retour du Mexique, en 1807, Humboldt montra les granites d'Atures et de Maïpures à de Rozière, qui venait de parcourir la vallée du Nil, les côtes de la mer Rouge et le mont Sinaï, ce savant géologue rappela que les roches primitives des petites cataractes de Syène offrent, comme les roches de l'Orénoque, une surface lustrée, gris noirâtre, presque plombée et paraissant couverte de goudron. Plus récemment, dans la malheureuse expédition du capitaine Tuckey, des naturalistes anglais ont été frappés du même aspect dans les écueils qui obstruent le cours de la rivière du Congo ou Zaïre. Le docteur Kœnig a placé, dans le Musée britannique, à côté des syénites colorées du Congo, des granites d'Atures; ces fragments, dit Kœnig, ressemblent également à des pierres météoriques. Dans les roches de l'Orénoque et de l'Afrique, l'enduit noir était composé, d'après l'analyse de Children, d'oxydes de fer et de manganèse. Près d'Atures et de Maïpures, sur une surface de plus d'une lieue carrée, des

masses granitiques de 40 pieds à 50 pieds d'épaisseur sont uniformément recouvertes de ces oxydes.

On doit remarquer que ces colorations de roches se sont présentées jusqu'à présent dans des rivières à crues périodiques, dont la température habituelle est de 24° à 28° et qui coulent non sur des grès ou des calcaires, mais sur des granites, des gneiss ou des amphibolithes.

L'enduit noir adhérent à la surface des roches de Syène a été examiné par Berzélius; il y a constaté, comme sur les granites de l'Orénoque et du Congo, la réunion du fer et du manganèse. Ce célèbre chimiste pensait que les fleuves n'arrachent pas les oxydes au sol sur lequel ils coulent, mais qu'ils les tirent de sources souterraines et les déposent ensuite sur les roches par une sorte de cémentation, résultant d'une affinité particulière, peut-être due à l'action de l'acide carbonique sur la potasse des feldspaths.

Le dépôt noir est-il indépendant de la nature des roches? Humboldt a fait cette curieuse observation que, ni les granites éloignés du lit ancien de l'Orénoque, exposés durant la saison des pluies à des alternatives de chaleur et d'humidité, ni les mêmes granites baignés par les eaux brunâtres du rio Negro n'acquièrent la couleur des pierres météoriques; il ajoute que les Indiens prétendent que les roches ne deviennent noires que là où les eaux sont blanches.

C'est ici qu'il convient de faire ressortir cette distinction dans la teinte des rivières à laquelle les Indiens attachent de l'importance, caractère que les physiciens ont méconnu.

Dans les plaines du Meta et de l'Apure, j'ai rencontré des eaux brunes; et sur la cime de la Cordillère orientale des Andes, à l'altitude de 3000^{m}, au-dessus des importantes sources salées chaudes, exploitées près de la ville de Chita, j'ai vu, là où le grès est en relation avec le calcaire néocomien, un lac dont la couleur foncée faisait

un contraste surprenant avec la nuance azurée du ciel. Cependant, vue par transmission, l'eau était incolore, limpide.

Ces variations dans la teinte des eaux ont été observées très attentivement par Humboldt : aussi ne puis-je mieux faire que de rapporter textuellement les faits qu'il a constatés.

Arrivés vers le sud, là où commence le système des eaux brun jaunâtre qu'on appelle généralement *aguas negras* (eaux noires), à l'embouchure du rio Zama, nous entrâmes dans des rivières qui attirèrent notre attention. Le Zama, le Matareni, l'Atapabo, le Tuamini, le Temi, le Guaïnia ont des *aguas negras*, c'est-à-dire que leurs eaux vues en grandes masses paraissaient brunes comme du café, ou d'un noir verdâtre; ce sont cependant les eaux les plus belles, les plus claires, les plus agréables au goût. J'ai déjà rappelé que les crocodiles, les mosquitos fuient assez généralement les eaux noires. Le peuple prétend en outre que ces eaux ne brunissent pas les rochers et que les rivières blanches sont les seules qui aient des bords noirs, tandis que les rivières noires ont des bords blancs. En effet, les plages du Guaïnia, que les Européens connaissent sous le nom de rio Negro, offrent fréquemment des masses de quartz sortant des granites et d'une blancheur éclatante. Examinées dans un verre, les eaux du Matareni sont assez blanches, celles de l'Atapabo conservent une teinte brun jaunâtre; lorsqu'un petit souffle de vent agite la surface de ces rivières noires, elles paraissent d'un beau vert de pré, comme les lacs de la Suisse. Dans l'ombre, le Zama, l'Atapabo et le Guainia sont noirs comme du marc de café. Ces phémonènes sont si frappants, que partout les Indiens distinguent les eaux en noires et en blanches.

La couleur des eaux de source, des rivières et des lacs est au nombre des problèmes de Physique qu'il est difficile, sinon impossible de résoudre par des expériences directes. Les teintes de la lumière réfléchie sont généralement très différentes de celles de la lumière transmise : elles le sont surtout lorsque la transmission se fait par une grande portion de liquide.

S'il n'y avait pas absorption de rayons, la lumière transmise aurait constamment une couleur qui serait complémentaire de la lumière réfléchie, et, en général, on juge mal de la lumière transmise en remplissant d'eau un verre peu profond et à ouverture étroite. Dans une rivière, la lumière colorée réfléchie nous vient toujours des couches inférieures du liquide, non de la couche supérieure. En consultant les géographes de l'antiquité, nous voyons que les Grecs étaient déjà frappés des eaux bleues des Thermopyles, des eaux rouges de Jappée et des eaux noires des bains chauds d'Astz, vis-à-vis de Lesbos. Plusieurs lacs de la Savoie et du Pérou ont des teintes brunâtres, presque noires.

Dans le vaste système de rivières que nous avons parcouru, les eaux noires sont principalement restreintes à la bande équatoriale. On commence à les trouver vers le 5e degré de latitude Nord; elles abondent jusqu'au delà de l'équateur, vers le deuxième degré de latitude australe; mais dans cet intervalle les eaux noires et blanches sont si extraordinairement mêlées dans les forêts et les savanes, que l'on ne sait à quelle cause on doit attribuer leur coloration. Le Cassiquiare, qui se jette dans le rio Negro, a les eaux blanches, comme l'Orénoque dont il sort. De deux affluents du Cassiquiare qui sont très rapprochés, le Siapa et le Pacimony, l'un est blanc, l'autre est noir.

Dans les missions d'Atures et de Maïpures, on assure que l'insalubrité est la conséquence de la proximité des roches nues, surtout des roches granitiques dont la surface est noire. Sous la zone équatoriale, remarque Humboldt, plus encore que sous l'autre zone, le peuple multiplie à son gré les causes pathologiques; on y craint de dormir en plein air dès qu'on est exposé aux rayons de la pleine lune. A l'Orénoque on pense qu'il est dangereux de se coucher sur des granits voisins du fleuve et l'on cite beaucoup d'exemples de personnes qui, après avoir passé la nuit sur des roches noires, se sont réveillées le matin dans un fort accès de fièvre. A Carichana on voulait déplacer le village simplement pour l'éloigner des rochers noircis, où, sur un

espace de plus de 1000 toises carrées, des bancs de granite nu forment la surface du sol.

Il est probablement dangereux de coucher sur les *laxas negras* (pierres noires), parce qu'elles conservent durant la nuit une température très élevée que Humboldt a trouvée être : le jour de 48°, l'air étant à l'ombre à 29°,7. Pendant la nuit, le thermomètre appuyé au rocher marquait 36°, l'air étant à 26°. Lorsque, vers 3^h de l'après-midi, on se promène à Carichana, à Atures, à Maïpures, au milieu de ces blocs de roches dépourvues de terre végétale et entassées à de grandes hauteurs, on est suffoqué comme si l'on se trouvait devant une fournaise. Les vents, si jamais on les sent dans ces contrées boisées, loin de porter la fraîcheur, paraissent plus embrasés lorsqu'ils passent sur des lits de pierres et de boules de granites amoncelés. Cette augmentation de chaleur ajoute à l'insalubrité du climat.

On a vu que Berzélius attribuait le dépôt noir de la superficie des roches, non pas à un sédiment, mais à un produit dont les sources minérales seraient le véhicule, parce qu'elles tiendraient en dissolution des carbonates qui se précipiteraient, lorsque, par l'agitation, le gaz acide carbonique se dégagerait; les protoxydes de manganèse et de fer des carbonates dissous passeraient, par l'effet de l'oxygène de l'atmosphère, à un degré d'oxydation supérieur et se déposeraient sur les roches émergées. Ici se présente une question : les eaux thermales renferment-elles du carbonate de manganèse?

Bergmann est, je crois, le premier qui en ait signalé la présence dans des eaux minérales; plus tard, Berzélius en a rencontré dans les bains chauds de Carlsbad. Dans 1000 parties d'eau il a trouvé :

		Carbonate de manganèse.
Source de	Trinkquelle...........	0,007
»	Badelquelle...........	0,007
»	Schiersauerling........	0,003

Les sources chaudes de Carlsbad, dont la température est de 50° à 74°, déposent des concrétions calcaires fibreuses en couches de 1 à 2 pieds d'épaisseur d'un blanc d'albâtre, sillonnées de bandes brunes portant sur quelques points une substance noire, luisante.

M. Tresch a aussi indiqué le manganèse dans l'eau de Buxton.

Dans les Andes j'ai rencontré une source contenant ce métal en proportions relativement fortes et formant des dépôts rappelant, par l'enduit noir qui les couvre, ce qu'on voit sur les granites des cataractes de l'Orénoque : c'est dans la province de Popayan, près du village de Combalo, à la base du volcan actif de Puracé. La source de Coconuco est dans un site des plus pittoresques, à l'altitude de 2500^{m}, dominant les vallées brûlantes de Cauca. On aperçoit les neiges éternelles de Puracé et du Huila; l'eau sort avec impétuosité et en très grande abondance d'un amas de blocs de trachyte émettant du gaz acide carbonique et du gaz sulfhydrique en telle quantité qu'elle semble être en pleine ébullition; sa température est de 73°. L'amas de roches d'où surgit la source est cimenté et recouvert par une masse calcaire dont l'intérieur est blanc, translucide, ayant sur certains points une structure fibreuse; mais ce que présente de curieux cette concrétion, c'est que sa surface est noire, luisante, à reflets métalliques.

Si l'on en chauffe au chalumeau un fragment pris à l'intérieur de la masse, il devient noir.

L'eau thermale refroidie n'a plus l'odeur hépatique; après une ébullition expulsant le gaz acide carbonique, il se dépose un faible précipité de carbonate de chaux et de carbonate de manganèse, qui prend une teinte brune par l'exposition à l'air.

1^{lit} d'eau de Coconuco, analysée dans le village indien

de Puracé, a donné, abstraction faite des gaz que je ne pouvais pas recueillir :

	gr
Sulfate de soude....................	3,89
Chlorure de sodium..................	2,75
Bicarbonate de soude................	0,69
Carbonate de chaux................. } Carbonate de manganèse............ }	0,10
Silice..............................	traces
	7,43

Cette composition et le dépôt résultant de l'expulsion de l'acide carbonique expliquent l'origine de l'abondante concrétion recouvrant les roches et dans laquelle j'ai dosé :

Carbonate de chaux..................	74,2
Carbonate de manganèse.............	21,0
Carbonate de magnésie..............	4,0
Sulfate de soude et chlorure de sodium..	1,0
	100,2

C'est une véritable dolomie où le carbonate de manganèse remplace le carbonate de magnésie ; quant à la pellicule noire, luisante, à reflets métalliques, étendue à la surface de la concrétion, elle est due, à n'en pas douter, à la suroxydation du protoxyde de carbonate de manganèse par son contact avec l'air. On sait, en effet, que, dans certaines conditions, ce carbonate est décomposé en présence de l'oxygène, son oxyde blanc devenant un oxyde noir.

On ne saurait nier, je crois, l'analogie existant entre la coloration de l'extérieur de la concrétion dolomitique et celle des granites des cataractes de l'Orénoque. Dans les deux cas, c'est une oxydation superficielle. C'est pourquoi, à Coconuco, le carbonate de manganèse n'est pas altéré dans l'intérieur du dépôt de dolomie.

L'eau des rivières renferme souvent des traces de manganèse qu'on décèle par l'action de la pile, ce métal se déposant à l'état de bioxyde sur le pôle positif; une teinte brune recouvre alors l'électrode de platine. C'est ce qui a lieu avec des eaux de source sortant du grès rouge, du grès bigarré et dans des eaux du Rhin.

La mer contient aussi du mangansèe. On a eu l'occasion de le constater en examinant de la magnésie obtenue par un ingénieux procédé imaginé par M. Schlœsing, consistant dans le traitement de l'eau salée par la chaux. Ajoutons que M. Dieulafait en a trouvé en quantité notable dans les cendres des fucus, varechs, sargasses, etc., et que la présence de ce métal vient d'être mise en évidence par les belles recherches sur la constitution du fond des mers entreprises par les naturalistes anglais dont M. Laugel a résumé les travaux avec une grande lucidité dans une Notice que je reproduis.

En 1871, le Dr Carpenter proposa à l'amirauté d'organiser une expédition pour l'exploration du fond de la mer dans les trois océans : Atlantique, Pacifique et Austral, pour compléter les travaux qu'il avait lui-même entrepris dans une partie de l'Atlantique et dans la Méditerranée. Le vaisseau le *Challenger* fut équipé et mis sous le commandement de Sir Georges Nares. La partie scientifique de l'expédition fut confiée au professeur Wyville Thomson.

Le *Challenger* quitta l'Angleterre le 7 décembre 1872 et n'y revint que le 24 mai 1876, après avoir parcouru environ 70000 milles nautiques. Son itinéraire fut, pour diverses raisons, extrêmement compliqué. Le navire traversa trois fois d'abord l'Atlantique des Bermudes à Halifax pour étudier le gulf-stream. Du cap de Bonne-Espérance on alla aux îles de Kerguelen, puis vers les glaces antarctiques, et de là dans les mers australiennes. Les études continuèrent dans l'océan Pacifique, l'archipel de la Malaisie, la Nouvelle-Guinée, le Japon; c'est entre la Nouvelle-Guinée et le Japon qu'on trouva la profondeur maximum de

4475 brasses ou 8710^{m} environ, la plus grande qu'on ait déterminée dans de bonnes conditions d'observation. Du Japon, le *Challenger* alla aux îles Sandwich, à Taïti, à Valparaiso, au cap Horn, aux îles Falkland, à Montevideo, à Madère, et retourna ensuite en Angleterre.

Le nombre des stations fut de 362; à chacune on faisait un sondage, on notait la température du fond de la mer et on ramenait un échantillon d'eau de ce fond pour l'analyser chimiquement et physiquement; enfin on faisait une prise des substances qui composaient le lit de la mer en cet endroit. Je ne parle pas d'autres observations accessoires, des observations de température à des profondeurs diverses, des observations variables relatives à la faune marine, des observations relatives aux courants de surface ou aux courants profonds.

Les collections rapportées par le *Challenger* sont considérables.

M. Carpenter a dès à présent cherché à donner une idée générale des résultats de l'expédition. Au point de vue hydrographique d'abord, il est aujourd'hui reconnu : 1° que le fond de la mer s'incline très graduellement à partir de la côte irlandaise, dans la direction de l'ouest, sur une étendue de plus de 1000 milles; 2° qu'à partir de la ligne de 100 brasses le fond descend très rapidement, si rapidement que, très peu plus loin, on trouve déjà des profondeurs de 1200 à 1300 brasses; 3° qu'à partir de la ligne de 2000 brasses, le fond redevient très uni; il forme alors une sorte d'immense plaine légèrement ondulée où les inclinaisons sont des plus faibles.

Du côté de l'Amérique, où les observations ont été faites avec beaucoup de soin par le navire américain *Tuscarora* et le navire allemand *Gazelle*, les mêmes variations ont été observées. Là aussi, on a d'abord un plan fortement incliné qui aboutit rapidement à la grande plaine qu'on pourrait appeler la plaine Sous-Atlantique. Si un soulèvement amenait à la lumière cette plaine, couverte aujourd'hui par l'Atlantique, elle ressemblerait aux prairies de l'Amérique du Nord ou aux pampas de l'Amérique du Sud.

Il faut donc cesser de parler de bassins quand on parle de nos

océans, et se bien figurer que les mers n'ont point du tout souterrainement la forme d'immenses cuvettes. D'un autre côté, il faut comprendre que la forme des parties vraiment océaniques ou profondes de la mer est très différente de la forme des mers basses qui baignent les côtes.

Ainsi, il ne faudrait qu'un soulèvement de 100 brasses pour réunir l'Angleterre au Danemark, à la Hollande, à la Belgique, à la France, à l'Irlande, aux îles Hébrides, aux îles Shetland et Orkney. Le véritable océan, l'océan profond, ne commence environ qu'à 100 milles à l'ouest de Golway, et du côté des Hébrides qu'au delà de Saint-Kilda. Le soulèvement de 100 brasses mettrait à sec une partie considérable du golfe de Gascogne. Les vagues, qui, poussées par le vent d'ouest et de sud-ouest, traversent l'Atlantique, deviennent furieuses en arrivant sur les côtes d'Irlande ou dans la baie de Biscaye.

D'une façon générale, on peut dire que les grandes plateformes continentales s'élèvent d'une façon très abrupte sur les bords des vraies dépressions océaniques. Il faut donc se figurer, en ne tenant pas compte des systèmes de montagnes, la surface terrestre comme formée d'immenses plateaux, les uns inondés, les autres à sec, et ces plateaux comme rattachés les uns aux autres par des talus assez raides. Des soulèvements, pareils à celui dont j'ai parlé, uniraient au continent asiatique les îles de la Malaisie; toute la partie terrestre qui s'étend du sud-est de l'Asie au sud de l'Australie est un immense plateau en partie submergé, dans lequel se trouve seulement une profonde fissure qui sépare la province indo-malaise de la province papuo-australienne; cette fissure est comparable à celle de la Méditerranée, qui sépare l'Europe de l'Afrique.

On peut estimer aujourd'hui la proportion entre la surface des terres et la surface des mers sur le globe à environ 4 et 11; de telle sorte que si le globe était divisé en quinze parts, la terre en occuperait quatre seulement, soit un peu plus d'un quart. La hauteur moyenne des terres au-dessus de la surface des mers ne dépasse pas en moyenne 330^{m}; car, si l'altitude de l'Asie et de l'Afrique est un peu plus élevée, celles des deux Amériques, de l'Europe et de l'Australie est un peu plus faible. Pour la pro-

fondeur moyenne des mers on peut l'estimer environ à 4300^{m}. Ainsi, cette profondeur est à peu près treize fois plus grande que la hauteur moyenne des continents; de là on peut conclure que le volume total des mers est environ trente-six fois plus grand que celui des terres émergées.

L'hypothèse de la permanence générale des grandes divisions de la croûte terrestre en plateaux continentaux et en plateaux sous-marins est fortifiée par l'étude des dépôts qui se forment aujourd'hui dans le lit des océans. Ces dépôts sont constitués par la désintégration des masses terrestres actuelles; ils se trouvent surtout dans les eaux relativement basses, voisines de ces masses; l'absence presque absolue de sable siliceux doit y être remarquée. On ne trouve au fond de l'océan Atlantique du sable siliceux qu'aux approches de l'Afrique; il a été porté dans la mer par les vents, et l'on en voit tomber sur le pont des vaisseaux à une très grande distance des côtes.

Le *Challenger* rencontra fréquemment au fond de la mer des dépôts d'origine volcanique, surtout de l'argile rouge; on ne peut avoir de doute sur l'origine de cette argile, quand on la trouve associée avec des fragments de pierre ponce. La pierre ponce contient, on le sait, les éléments de l'argile, qui n'est autre chose qu'un silicate d'alumine. Tous ces dépôts ont été trouvés surtout aux environs des grands centres volcaniques, tels que les Açores et les Philippines.

On a signalé, avec les dépôts d'argile, des dépôts très singuliers de manganèse, qui parfois incrustent des coraux, mais qui forment d'ordinaire des concrétions et des nodules de grandeur très variable, renfermant parfois à leur centre des débris organiques, dents de poissons ou autres. Un des observateurs du *Challenger*, lord George Campbell, écrit à ce sujet dans ses notes : « Dans certaines régions, tout le fond et tous les objets du fond semblent recouverts et imprégnés de cette substance. Des dents de poisson de toute grandeur se trouvent fréquemment et sont enveloppées de manganèse en couches concentriques qui ont jusqu'à un pied d'épaisseur. On a trouvé comme noyaux de ces nodules des éponges siliceuses, des débris de pierre ponce, des radiolaires, des globigérines, des morceaux d'ar-

gile... Ces dents de poisson sont toutes des dents fossiles, les mêmes qui se trouvent fréquemment dans le terrain tertiaire, particulièrement dans les dépôts suisses miocènes. »

« Le manganèse a ici apparemment une origine volcanique; partout où l'on trouve de la pierre ponce avec de l'olivine, de l'augite, de la hornblende, dans un état avancé de décomposition, on le rencontre. Dans les argiles, un observateur anglais a découvert des granules sphériques et microscopiques très nombreux de fer natif. On est allé jusqu'à imaginer que ce fer était météorique : nous sommes beaucoup plus porté à croire qu'il est volcanique. On sait aujourd'hui que le fer natif est associé à certaines roches ignées du nord de l'Europe. »

L'expédition du *Challenger* a fourni de nombreux documents qui serviront à éclaircir l'histoire des foraminifères, des diatomacées, des radiolaires. Nous insisterons sur ce fait important que tous les sables, toutes les argiles, tous les sédiments formés des débris des falaises et des matériaux transportés par les fleuves n'arrivent jamais à une très grande distance; ils sont tenus quelque temps en suspension, mais ils se déposent longtemps avant d'arriver aux parties vraiment océaniques des mers; les régions qui forment les plateaux profonds ne reçoivent pas grand'chose des grands plateaux continentaux.

Le professeur Geikie disait récemment que : « depuis les temps géologiques les plus anciens, la grande zone des dépôts a été, comme elle l'est encore aujourd'hui, la ceinture marginale du lit de la mer qui borne les terres. C'est là que la nature a toujours semé la poussière des continents à venir. La ruine des roches anciennes se fait incessamment sur la terre et la formation de nouvelles roches a continué incessamment sous les mers voisines. Les deux phénomènes sont les deux côtés complémen-

taires du même phénomène qui se produit dans les parties terrestres et les parties de la mer peu profondes, et non dans les grands et larges bassins océaniques. »

« L'étude de ce que l'on peut appeler la stratification thermale dans la mer a beaucoup occupé les observateurs du *Challenger*. Des thermomètres étaient descendus à des profondeurs diverses depuis 10 brasses jusqu'à 200 brasses. On a vérifié que c'est dans la couche supérieure de 200 brasses que l'abaissement de température est le plus rapide; cet abaissement devient ensuite moindre, et, après la profondeur de 1500 brasses, il n'y a plus aucun changement.

» Les températures basses du fond ne sont point dues, comme on l'a cru longtemps, à des courants inférieurs dits *courants polaires,* auxquels seraient superposés des courants de surface équatoriaux : dans tout l'Océan, sauf dans l'océan Atlantique du nord, qui sous ce rapport est exceptionnel, la température s'abaisse dans les profondeurs jusqu'à un point peu éloigné de zéro, et la couche la plus profonde est même quelquefois à 1° ou 2° au-dessous de zéro; l'influence des rayons du Soleil est toute superficielle.

» Dans l'océan Atlantique du Sud, où l'on a pris des observations de profondeur à la latitude de 37° (2900 brasses), on a trouvé un fond tout à fait glaciaire, une couche d'eau de 1000 brasses d'épaisseur, qui est au-dessous de zéro. »

Je mentionnerai maintenant la recherche faite sur la présence et la constitution du composé manganésifère dans les matières retirées par les sondages durant l'expédition du *Challenger*.

M. Gümbel s'est demandé si dans ces dépôts venant du fond des Océans, ainsi que dans les millépores, les incrustations d'oxyde ne résultaient pas de la concentration de

substances minérales opérées par des végétaux, par des êtres vivants; or, en les examinant au microscope, après les avoir réduits en plaques minces, il n'y a reconnu aucun indice de structure organique; de plus, il a vu qu'il en était de même dans les squelettes laissés par l'acide chlorhydrique. Les nodules ont l'apparence de l'oolithe, et, fréquemment, ils ont pour point central un grain d'argile rouge entouré de couches alternatives d'oxyde de manganèse. On observe, en outre, dans le noyau, de l'anorthose, du fer oxydulé, de l'hornblende. Dans un des nodules M. Schwager a trouvé, pour 100 :

Bioxyde de manganèse....	23,6
Oxyde de fer	27,4
Silice	16,0
Alumine................	10,7

M. Gümbel attribue la formation des nodules à des sources minérales surgissant au fond des mers et tenant en dissolution, par la présence de l'acide carbonique, des carbonates terreux et métalliques. Cette hypothèse expliquerait leur apparition dans les régions volcaniques sous-marines; leur présence a un intérêt géologique, parce qu'elle permet de concevoir comment les concrétions de manganèse se présentent dans certaines formations sédimentaires (1).

M. Buchanan a étudié les nodules manganésifères du fond de l'océan Pacifique; les tubes d'annélides (*worms-tubes*) retirés du fjord de Fine (*loch Fine*), et aussi la constitution de la vase dans laquelle ils sont disséminés.

Un échantillon du loch Fine renfermait 30 pour 100 de nodules, dont le poids moyen était 1gr,7. Des cailloux qui les accompagnaient étaient la preuve que ces nodules

(1) GÜMBEL, *Jahrb. für Mineral.*, 1878, 1870.

occupaient sous les eaux la place où ils avaient été formés; quoiqu'il se rencontre seulement dans quelques localités, le manganèse accompagne fréquemment les coquilles et les worms-tubes. Les nodules ont un noyau mou, plus riche en manganèse que leur enveloppe; ils renferment 16 à 30 pour 100 de matières insolubles dans les acides faibles; M. Buchanan voit leur origine dans l'intervention de substances animales qui changeraient en sulfure les sulfates de l'eau de mer.

Selon M. Gümbel les concrétions manganésifères proviendraient de sources sous-marines, émergeant d'un sol volcanique. Il faut reconnaître sans doute que cette opinion aurait en sa faveur les faits observés dans les eaux thermales d'une constitution analogue à celles de Coconuco, où une pellicule de bioxyde d'un noir foncé adhère sur une dolomie; mais elle est insuffisante pour expliquer comment l'enduit métallique apparaît sur des galets de quartz, sur des granites.

Il est vraisemblable que là où se montre l'enduit noir de bioxyde ou de sesquioxyde sur les corps submergés, sur les roches exposées alternativement à l'eau d'un fleuve et à l'atmosphère, le dissolvant des carbonates terreux et métalliques, le gaz acide carbonique, a été expulsé par l'agitation, la dessiccation, et que les sels de fer et de manganèse, une fois isolés, sont modifiés dans leur constitution, produisant, par l'action de l'air, du sesquioxyde rouge de fer et de l'oxyde manganique noir.

L'acide carbonique serait ainsi le véhicule des carbonates.

Examinons donc quelle est la solubilité de ce gaz dans diverses conditions.

1^{vol} d'eau exposé à l'atmosphère dissout, à une même température, chacun des gaz contenus dans l'air en quantité proportionnelle à la pression qu'ils exercent sur le liquide.

L'air étant formé de $\frac{1}{5}$ d'oxygène et de $\frac{4}{5}$ d'azote, 1^{lit} d'eau dissoudra par conséquent :

	Volume.
Oxygène....................	34
Azote......................	66

C'est précisément le rapport trouvé dans ces gaz extraits de l'eau pure après exposition à l'air, comme l'ont établi Gay-Lussac et de Humboldt dans leurs remarquables recherches eudiométriques; toutefois, dans l'atmosphère, il y a du gaz acide carbonique, $\frac{3}{10000}$ environ; l'eau pure en relation avec l'air doit donc en contenir et en contient en effet une bien faible proportion, si l'on considère combien est minime la pression partielle de ce gaz; 1^{lit} d'eau n'en renfermera que, $0^{cc},41$: en poids, $0^{mgr},81$.

C'est une quantité encore plus réduite de gaz acide carbonique qu'on rencontre dans l'eau pure ou presque pure lorsque la température est supérieure à 0°. Dans l'eau des sources, des fleuves, de la mer, la proportion du gaz est plus forte : cela tient à certaines conditions, mais dans les eaux recueillies à de grandes hauteurs, dans la pluie, la teneur en acide carbonique ne diffère pas sensiblement de celle déduite de la faible pression partielle exercée par ce gaz. C'est ce qui ressort d'études faites dans les montagnes très élevées au-dessus de l'Océan.

Cordillère orientale des Andes.

Village de la Baja; altitude 3500^{m}, dans 1^{lit} d'eau d'un torrent coulant sur la syénite :

Acide carbonique ramené à 0° et pression $0^{m},760$: $2^{cc},3$, en poids $4^{mgr},53$.

Bogotá. — Altitude 2640^{m}. Torrent de San Francisco, coulant sur le grès :

Dans 1^{lit} d'eau : acide carbonique, $0^{cc},7$; en poids, $1^{mgr},39$.

Bogotá. — Dans 1^{lit} d'eau de pluie : acide carbonique, $0^{cc},27$; en poids, $0^{mgr},40$.

Équateur, Quito. — Altitude, 2900^{m}; terrain de trachyte.

Dans 1^{lit} d'eau, fontaine de la Plaza Mayor :

Acide carbonique, 1^{cc},0; en poids, 1^{mgr},98.

Dans 1^{lit} d'eau du couvent de San Francisco :

Acide carbonique, 1^{cc},1; en poids, 2^{mgr},1.

Volcan de Guagua Pichincha. — Ruisseau coulant sur le trachite. Altitude 4500^{m}.

Dans 1^{lit} d'eau, acide carbonique, 1^{cc},0; en poids, 1^{mgr},98.

Ces proportions minimes d'acide carbonique sont évidemment la conséquence de la pureté des eaux et de la faible pression partielle exercée par le gaz mélangé à l'air; on les voit augmenter notablement même aux stations élevées, dans les sources et les rivières. Ainsi à Bogotá, l'eau surgissant du sol contenait par litre : acide carbonique, 13^{cc}; en poids, 26^{mgr},35. Dans l'eau de la laguna de Fontibon on a dosé dans 1^{lit} : acide carbonique, 7^{cc},5; en poids, 14^{mgr},8.

La quantité de cet acide est généralement plus forte dans l'eau des fleuves. Henri Sainte-Claire Deville, dans son travail classique sur les eaux potables, a indiqué dans 1^{lit} (acide carbonique mesuré à 0° et pression 0^{m},760) :

	Gaz.	Poids.
	cc	mgr
Garonne......	17,0	33,7
Rhin.........	7,7	15,2
Rhône.......	7,9	15,6
Doubs........	17,8	35,2

C'est cette dose d'acide qui communique à ces eaux la propriété de dissoudre des carbonates terreux, constituant alors des composés dont la nature ne peut être exprimée par une formule, si ce n'est en supposant l'existence de bicarbonates analogues aux bicarbonates de potasse et de soude. En soumettant à une ébullition prolongée les eaux tenant en dissolution ces carbonates, l'acide carbonique

libre comme celui qui entre dans les bicarbonates est éliminé. C'est par une seconde ébullition après l'addition d'un acide fixe qu'on dégage l'acide carbonique des carbonates neutres.

La mer renferme nécessairement les gaz de l'atmosphère. Dans un litre d'eau de la Manche, M. Schlœsing a constamment trouvé $98^{mgr},3$ d'acide carbonique, engagé pour la majeure partie dans les carbonates.

L'air n'ayant pas au delà de $\frac{3}{10000}$ de son volume en acide carbonique, ce gaz, en raison de sa faible pression partielle, n'entre que pour $0^{cc},3$, soit $0^{mgr},55$ dans un litre d'eau. C'est de l'acide libre, non combiné. En le soustrayant de la totalité du gaz dosé, il reste $97^{mgr},75$ d'acide carbonique appartenant aux carbonates, très vraisemblablement des carbonates calcaires.

Dans cette supposition, les quantités de chaux prises par l'acide seraient ainsi réparties :

	Acide carbonique.	Chaux.
	mg	mgr
Pour former $CaO, 2(CO^2)$	97,75	62,2
Pour former CaO, CO^2, la moitié.	48,87	62,2
Différence.....	48,88	

Ajoutant à cette différence les $0^{mgr},55$ d'acide libre, on aura $49^{mgr},43$ pour l'acide carbonique n'entrant pas dans le carbonate de chaux CaO, CO^2, mais pouvant contribuer à la formation du bicarbonate $CaO, 2(CO^2)$ et que l'on extrait par l'ébullition. Le nombre $49^{mgr},43$ est assez rapproché de ceux trouvés par M. Buchanan, dans un litre d'eau puisé dans l'Océan, à des profondeurs diverses, durant la campagne du *Challenger*, résultats d'un haut intérêt qu'on a réunis dans un tableau ([1]).

([1]) *Voyage du* Challenger, t. II, p. 384.

Dates. 1873.		Latitude.	Profondeur de l'échantillon en brasses.	Température de la profondeur en degrés centigrades.	Grammes de CO^2 dans 1 lit d'eau.
Févr.	28.....	23° 10' N	2720	2°,0	0,04
Mars	26.....	19.41	3875	»	0,057
»	27.....	21.26	Surface	25,2	0,046
»	28.....	22.49	2960	1,50	0,053
»	29.....	24.39	2850	1,67	0,052
»	31.....	27.49	Surface	»	0,048
Mai	26.....	36.30	2650	1,8	0,064
»	27.....	34.50	Surface	21,7	0,045
Juin	14.....	32.54	Surface	23,8	0,0415
»	».....	»	2360	1,7	0,0472
»	16.....	34.28	2575	1,5	0,05
»	23.....	37.54	Surface	21,1	0,0529
»	24.....	38.3	2175	»	0,0536
»	27.....	38.18	1675	2,3	0,0592
»	30.....	38.30	1000	3,7	0,0446
Août	16.....	7.1	Surface	26,1	0,0432
»	18.....	6.11	Surface	26,0	0,0382
»	19.....	5.48	Surface	26,2	0,0455
»	20.....	4.29	Surface	26,2	0,043
»	21.....	3.8	300	45,3	0,0536
»	25.....	1.47	Surface	26,0	0,0426
»	26.....	1.47	50	»	0,0533
Sept.	27.....	14.51 S	Surface	25,3	0,0330
»	30.....	20.13	100	17,3	0,0360
Oct.	1.....	22.15	Surface	22,8	0,0531
»	2.....	24.43	Surface	21,0	0,0418
»	3.....	26.15	2350	0,8	0,0491
»	4.....	27.43	Surface	19,4	0,0432
»	6.....	29.35	1000	2,5	0,0556

On peut demander pourquoi l'acide carbonique libre, l'acide non combiné aux bases, dissous dans l'eau, échappe

aux effets de fortes pressions? Voici la réponse de M. Schlœsing :

« La pression que supporte l'eau ne paraît pas modifier sa faculté de dissoudre certains corps solides, fluides ou gazeux; cela tient probablement à l'incompressibilité du liquide.

» En ce qui concerne les solides, je viens de vérifier que, dans le vide, l'eau dissout exactement la même proportion de sel marin et de nitrate de potasse que sous la pression atmosphérique.

» Tout porte à croire que les gaz sont dans le même cas, c'est-à-dire que, dans les profondeurs de la mer, l'eau n'a pas, à l'égard de l'acide carbonique non combiné, un pouvoir dissolvant plus grand qu'à la surface. »

La mer, les fleuves contiennent donc de l'acide carbonique favorisant la dissolution des carbonates insolubles. Lorsque, par une circonstance quelconque, ce gaz est expulsé, les sels sont précipités; les carbonates de protoxyde de fer et de protoxyde de manganèse une fois en contact, soit avec l'oxygène de l'air, soit avec l'oxygène dissous dans l'eau, sont modifiés dans leur constitution par la suroxydation de leurs bases; le carbonate de fer produit un sesquioxyde rouge; le carbonate de manganèse un bioxyde noir ou un sesquioxyde.

C'est probablement à cette expulsion de l'acide carbonique que les granites de l'Orénoque, les syénites des bords de la mer Rouge, les roches cristallines du Congo, les assises calcaires ou dolomitiques des sources thermales, les concrétions formées dans les profondeurs de l'Océan, doivent, dans quelques circonstances, l'enduit de manganèse qui recouvre leur surface.

MESURE
DE LA ROTATION DU PLAN DE POLARISATION DE LA LUMIÈRE SOUS L'INFLUENCE MAGNÉTIQUE DE LA TERRE;

PAR M. HENRI BECQUEREL.

J'ai eu l'occasion de montrer, il y a plusieurs années ([1]), que l'influence magnétique de la Terre sur la propagation de la lumière polarisée, au travers des milieux transparents, pouvait être manifestée et mesurée expérimentalement.

L'expérience fondamentale consiste à disposer sur un même support horizontal, mobile autour d'un axe vertical, une source de lumière, un polariseur, une colonne de substance transparente convenablement choisie (du sulfure de carbone, par exemple), puis un analyseur monté sur un cercle divisé. On commence par orienter l'appareil de telle sorte que les rayons lumineux qui traversent la colonne liquide soient parallèles au méridien magnétique du lieu, et, dans cette direction, on fixe, sur le cercle divisé, la position du plan de polarisation donnée par l'analyseur; puis, avec la plus grande précaution, on retourne l'appareil bout pour bout, et l'on observe que le plan de polarisation a tourné d'un petit angle.

Le sens de la rotation est le sens *direct*, c'est-à-dire de droite à gauche pour un observateur supposé couché horizontalement dans la direction des rayons lumineux, la tête vers le Nord et les pieds vers le Sud.

On peut se rendre compte du phénomène de la manière suivante :

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXVI, p. 1075; 1878.

L'influence magnétique de la Terre sur la propagation de la lumière polarisée, étant identique à celle d'un aimant ou d'un solénoïde, dévie le plan de polarisation des rayons lumineux toujours dans le même sens géographique, soit que les rayons viennent du nord magnétique, soit qu'ils viennent du sud; mais comme, dans l'expérience indiquée plus haut, en passant d'une position à l'autre, le cercle divisé a fait une demi-révolution autour d'un axe vertical, il en résulte que le sens de la graduation du cercle se trouve avoir changé par rapport au sens constant de l'action magnétique terrestre, et que sur ce cercle la direction du plan de polarisation observée dans cette seconde position de l'appareil est symétrique de la première, par rapport à la direction du plan principal du polariseur.

L'angle des deux directions obtenues en retournant bout pour bout l'appareil est donc le double de la rotation due à l'influence magnétique de la Terre.

L'expérience avait été faite avec une colonne de $0^{m},50$ de sulfure de carbone. D'après le procédé de multiplication indiqué par Faraday, les rayons lumineux réfléchis sur des miroirs aux extrémités de la colonne liquide traversaient cinq fois celle-ci, et dans ces conditions on observait une rotation de $6'$ environ.

Cette détermination était relative aux conditions magnétiques toutes spéciales d'un laboratoire, et soit à cause de la faible rotation, soit parce que les conditions magnétiques n'avaient pas été exactement déterminées, elle ne comportait pas toute la précision avec laquelle le phénomène pouvait être mesuré. Il m'a paru aussi intéressant qu'utile de reprendre cette expérience, en amplifiant le phénomène et en évitant ou en déterminant avec le plus grand soin les diverses causes d'erreur qui peuvent affecter cette mesure.

Le nombre qui résulte des déterminations rapportées

dans le présent Mémoire paraît exact à $\frac{1}{100}$ environ de sa valeur. Il est l'expression approchée d'une *constante naturelle,* et qui intervient notamment dans l'étude de certains phénomènes de polarisation atmosphérique, que j'ai eu l'occasion d'indiquer (¹) et dont je poursuis actuellement l'étude.

Cette constante permet, en outre, de comparer à l'influence magnétique terrestre, et par suite de mesurer en *valeur absolue* l'intensité d'un champ magnétique quelconque, par la seule observation des phénomènes de polarisation rotatoire magnétique auxquels il donne naissance.

Il convient d'observer que la précision avec laquelle est déterminée la constante dont il est parlé plus haut donne aux mesures dites *absolues,* effectuées par une comparaison optique, une précision qui s'écarte peu de celle que l'on a obtenue jusqu'ici par les autres méthodes.

CHAPITRE PREMIER.

MÉTHODES D'OBSERVATION.

1° *Appareil optique.*

L'appareil dont j'ai fait usage est celui qui a servi pour mes *Recherches expérimentales sur la polarisation rotatoire magnétique dans les gaz.* Le Mémoire publié sous ce titre dans les *Annales de Chimie et de Physique* (5e série, t. XXI, 1880) contient, outre la description de l'appareil, plusieurs figures et une planche gravée, qui en donnent fidèlement tous les détails, et dont quelques-unes ont été reproduites dans le présent travail.

Cet appareil avait été construit dans le double but de

(¹) *Annales de Chimie et de Physique,* 5e série, t. XIX, 1880.

servir à l'étude des gaz et à l'expérience présente. Je rappellerai seulement qu'il se composait essentiellement d'un gros tube en cuivre de $3^{m},27$ de long et de $0^{m},12$ de diamètre, fermé par des glaces rigoureusement parallèles, et monté horizontalement sur une grosse poutre en bois, qui servait à fixer invariablement le système optique.

Des tubulures convenablement disposées permettaient d'introduire un liquide dans le tube.

Pour effectuer les présentes déterminations, on a fixé au milieu de la poutre un pivot en cuivre, reposant sur un trépied en charpente très solidement établi, et supportant tout le système, de telle sorte que l'on pouvait retourner bout pour bout la charpente, sans communiquer aucun ébranlement à l'appareil. Cette modification n'est pas figurée dans la planche gravée qui a été reproduite et jointe à ce travail (voir *Pl. II*). Afin de pouvoir effectuer certaines comparaisons dont il sera question plus loin, on a disposé au milieu de la poutre l'une des six grosses bobines électromagnétiques qui avaient été employées dans les expériences relatives aux gaz.

Le système optique était le même que pour les recherches citées plus haut.

Il se composait : d'un chalumeau à gaz oxyhydrique, d'un gros polariseur à pénombres, dont le diaphragme était un cercle d'environ $0^{m},022$ de diamètre; ce polariseur était muni d'un collimateur au foyer duquel était placée la source lumineuse.

Les trois pièces, montées solidairement sur le même support et comportant du reste divers mouvements de réglage, étaient fixées à l'une des extrémités de la poutre (*fig.* 1).

Des miroirs plans, argentés à la surface, disposés aux extrémités du tube, permettaient de faire réfléchir plusieurs fois les rayons lumineux au travers du tube, et enfin ces rayons étaient reçus sur un analyseur monté au

centre d'un cercle divisé. Faraday a montré que dans ces circonstances l'effet observé est proportionnel au nombre

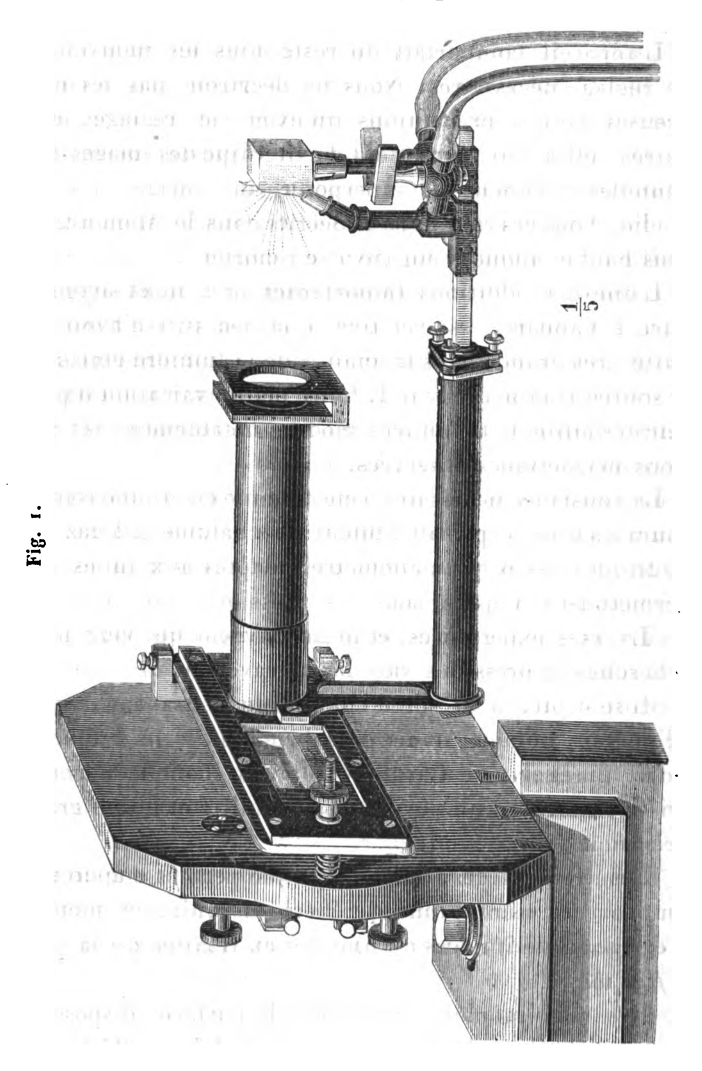


Fig. 1.

de passages de la lumière au travers de la substance étudiée. Une forte lunette, munie d'un oculaire convenable

et indépendante du mouvement de l'analyseur, était adaptée en avant de celui-ci et permettait de viser celle des images réfléchies que l'on se proposait d'étudier (*fig.* 2).

L'appareil comportait du reste tous les mouvements de réglage nécessaires. Nous ne décrirons pas les nombreuses petites précautions qu'exige le réglage, entre autres celles qui permettent d'éviter que des images accidentelles viennent se superposer aux images que l'on étudie. Tous ces détails sont décrits dans le Mémoire cité plus haut et auquel j'engage à se reporter.

L'une des additions importantes que nous avons dû faire à l'appareil est relative à la nécessité d'avoir une fixité très grande dans la qualité de la lumière émise par la source lumineuse, car la plus petite variation dans la réfrangibilité de la lumière modifie notablement les rotations magnétiques observées.

La constance nécessaire a été obtenue en régularisant les courants gazeux qui alimentent le chalumeau à gaz oxyhydrique; des petits manomètres adaptés aux tubes à gaz permettaient d'opérer sous des pressions constantes dans les diverses expériences, et le gaz oxygène qui venait d'un sac, sous des pressions variables, traversait un régulateur Cavallié-Coll, à la sortie duquel le courant d'oxygène présentait une constance remarquable. Dans ces conditions le régulateur Cavallié-Coll s'est comporté comme un instrument d'une extrême sensibilité et d'une grande précision.

La perfection du système optique permet d'apercevoir un grand nombre d'images réfléchies, qui correspondent à des nombres impairs de passages au travers du tube.

Les mesures relatives aux gaz avaient porté principalement sur la quatrième image réfléchie, c'est-à-dire sur des rayons lumineux ayant traversé neuf fois l'appareil. Mais lorsque le tube est plein d'un liquide, l'absorption de la lumière ne permet pas d'aller aussi loin.

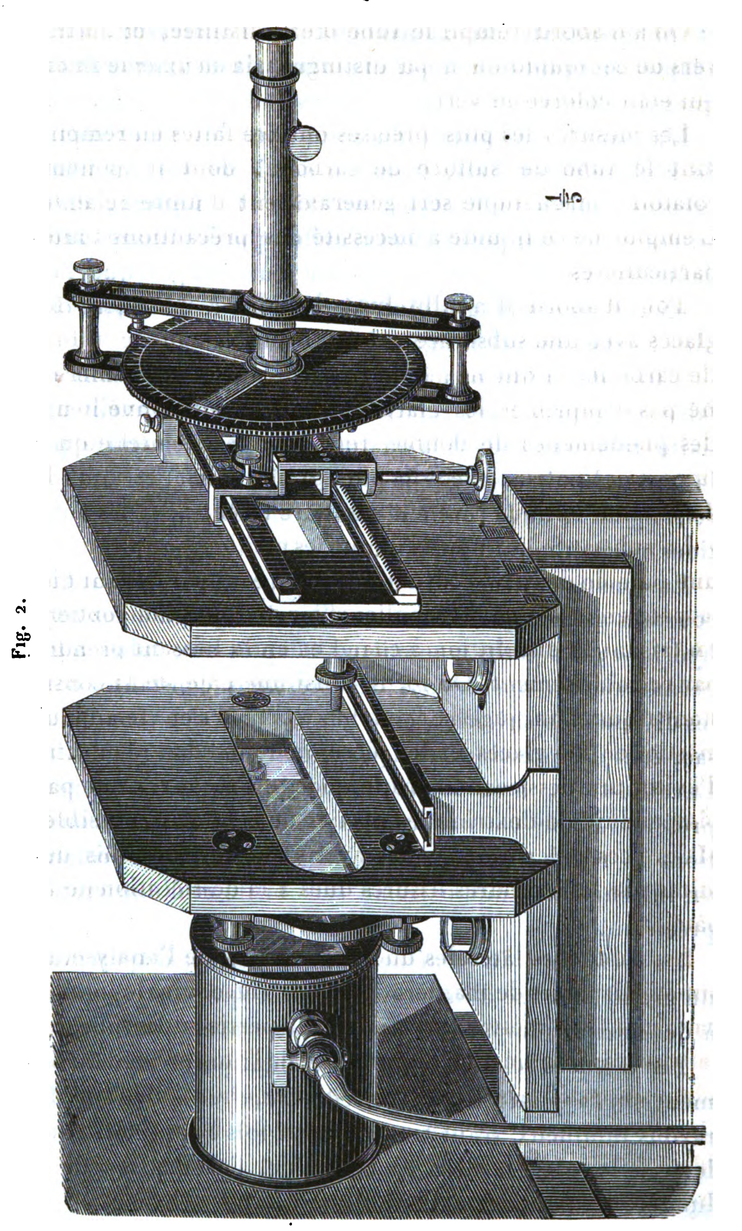


Fig. 2.

On a d'abord rempli le tube d'eau distillée, et au travers de ce liquide on a pu distinguer la deuxième image qui était colorée en vert.

Les mesures les plus précises ont été faites en remplissant le tube de sulfure de carbone, dont le pouvoir rotatoire magnétique sert généralement d'unité relative. L'emploi de ce liquide a nécessité des précautions toutes particulières.

Tout d'abord il a fallu luter le tube et mastiquer les glaces avec une substance qui fût insoluble dans le sulfure de carbone, et qui ne devînt pas trop dure, de manière à ne pas comprimer les glaces, ce qui aurait donné lieu à des phénomènes de double réfraction accidentelle qu'il importait d'éviter avec le plus grand soin, et dont la disposition optique révèle la moindre trace.

La substance qui nous a donné les meilleurs résultats est une pâte de dextrine, dissoute dans l'eau, en évitant que la pâte emprisonne des bulles d'air, ce que l'on obtient en faisant la dissolution à chaud et en la laissant prendre par refroidissement. On forme ainsi une pâte de la consistance que l'on juge convenable, et l'on s'en sert pour mastiquer les glaces et les pièces mobiles du tube. Afin d'éviter une dessiccation trop rapide, on recouvrait de papier enduit de dextrine les parties où cela était possible. Malgré ces précautions, nous avons eu plusieurs fois des fuites par les moindres fissures dues à la dessiccation de la pâte.

Les tubulures latérales du tube, du côté de l'analyseur, ont été disposées de manière à pouvoir introduire le liquide par l'une, et à mettre, par l'autre, la partie supérieure du tube en communication constante avec l'atmosphère. A cet effet, un petit tube en cuivre de quelques millimètres de diamètre longeait la paroi intérieure du tube, et venait déboucher, d'une part, à la partie supérieure de celle-ci, et d'autre part, dans l'ouverture de la seconde tubulure

latérale; les deux autres tubulures latérales situées du côté de la source lumineuse étaient hermétiquement fermées. Le liquide ne remplissait pas tout le tube ; il s'élevait seulement au-dessus de la partie visible des glaces, de manière à permettre tous les phénomènes de dilatation du liquide et de la vapeur.

Les premières mesures ont porté sur le sulfure de carbone du commerce, qui, malgré sa limpidité apparente, présente une absorption considérable et telle que la première image réfléchie (trois passages) conservait seule un éclat suffisant pour des déterminations très précises.

Nous avons alors purifié nous-mêmes plusieurs fois et avec grand soin les 30 litres de sulfure de carbone dont nous avions besoin. La purification était obtenue en mélangeant pendant plusieurs jours le sulfure avec un peu de sublimé corrosif, puis en le distillant en présence d'une petite quantité de matière grasse pour retenir les dernières parties de la matière fétide qui communique au liquide son odeur et son pouvoir absorbant. Le sulfure de carbone ainsi purifié présente une odeur éthérée et offre une limpidité telle, que dans l'instrument on peut distinguer autant d'images réfléchies que si l'on opérait avec un gaz.

Malheureusement, à mesure que l'on s'attache à étudier les rayons lumineux, après un nombre de passages de plus en plus grand au travers du tube, le système devient de plus en plus sensible aux moindres variations de température et aux moindres mouvements. En entourant le tube d'une sorte de matelas épais de ouate, nous sommes parvenu à maintenir le tube suffisamment à l'abri des influences extérieures pour voir avec beaucoup de netteté les quatre premières images réfléchies, mais ce résultat n'a pu être obtenu tout d'abord.

Nous avons commencé nos recherches dans un pavillon isolé, bâti en pierre, et qui est désigné au Musée d'Histoire

naturelle sous le nom de *Poste de la porte de Constantine*. Puis nous nous sommes transporté ensuite dans une pièce du Cabinet actuel de Physique (maison Cuvier), sorte de sous-sol où la température est à peu près constante. C'est seulement dans ces conditions de température constante, et au bout de plusieurs jours après l'introduction du sulfure de carbone purifié pour la troisième fois, que nous avons réussi à voir nettement toutes les images réfléchies que donne le système optique.

Cependant le moindre mouvement du liquide a une telle influence sur la netteté des images qui correspondent à un nombre de passages au travers du tube, supérieur à cinq, que les mesures faites en retournant l'appareil bout pour bout devenaient très difficiles avec la troisième image, malgré la netteté que l'on obtenait après plusieurs heures de repos; et comme la précision moindre des déterminations relatives à cette image (sept passages) n'était pas compensée par l'augmentation de l'effet observé, nous avons borné nos observations à l'étude de la première et de la seconde image, qui présentaient une netteté parfaite et permettaient des mesures d'une précision qui ne me paraît pas avoir été dépassée dans les déterminations des phénomènes de polarisation rotatoire.

2° *Méthodes d'amplification.*

Dans les conditions expérimentales que nous venons de décrire, la rotation du plan de polarisation des rayons lumineux ne dépasse pas un demi-degré, et il était important d'amplifier le phénomène, soit pour essayer d'augmenter la précision des mesures, soit pour contrôler la valeur approximative des très petites rotations. Nous venons de voir quelles considérations limitaient dans nos expériences l'application de la méthode de multiplication de Faraday : il était donc nécessaire d'avoir recours à une autre méthode d'amplification.

On pouvait essayer de faire usage de piles de glaces amplificatrices, et dans cette intention j'avais fait construire deux piles de glaces, sur les données prescrites par M. Fizeau. Mais on a eu occasion de voir, dans le Mémoire cité plus haut (*Recherches sur la polarisation rotatoire magnétique dans les gaz*), que l'usage de cette méthode pour des mesures très délicates n'est pas exempt de divers inconvénients, lorsque la source lumineuse n'est pas rigoureusement monochromatique ou lorsque la nature des rayons lumineux émis par la source lumineuse vient à changer légèrement, de sorte que, tout en amplifiant le phénomène, on n'obtient pas une approximation plus grande dans les mesures.

J'ai pensé à mettre à profit les propriétés d'une lame cristalline mince demi-onde, pour les rayons lumineux étudiés [1]. Comme on le verra plus loin, cette nouvelle méthode présente encore quelques-uns des inconvénients signalés pour les piles de glaces, mais à un degré beaucoup moindre, et son emploi très rapide et très facile offre un moyen précieux de contrôler les phénomènes très délicats que nous avions à mesurer.

Méthode d'amplification au moyen d'une lame demi-onde. — Lorsque des rayons lumineux monochromatiques, polarisés rectilignement, traversent une lame demi-onde, les rayons émergents sont, comme on le sait, polarisés rectilignement dans un plan qui, par rapport à l'axe de la lame cristalline, est symétrique du plan de polarisation des rayons incidents.

Cette propriété peut être mise à profit pour doubler et tripler les déplacements du plan de polarisation de la lumière.

---

[1] *Sur une nouvelle méthode d'amplification des déplacements du plan de polarisation de la lumière* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCIII, p. 143).



Dans l'expérience qui fait l'objet de ce Mémoire, on opère de la manière suivante :

On commence par fixer avec le plus grand soin, au moyen de l'analyseur, la position du plan de polarisation des rayons lumineux incidents, puis, en avant de l'analyseur, on interpose la lame *demi-onde,* que l'on fait tourner sur elle-même jusqu'à ce que le plan de polarisation des rayons incidents ne soit pas dévié, par leur passage au travers de cette lame. Dans cette position l'un des axes de la lame cristalline coïncide avec le plan de polarisation des rayons incidents et avec le plan principal de l'analyseur.

Ce premier réglage effectué, on retourne l'appareil bout pour bout, autour de son pivot, et l'on observe alors au travers de la lame cristalline une rotation égale et de sens contraire à celle qui s'est réellement produite. Sur le cercle divisé au centre duquel est monté l'analyseur, on fixe la position du plan de polarisation ainsi observé, puis on retire la lame *demi-onde.*

On reçoit alors sur l'analyseur les rayons lumineux polarisés dans la direction même qui leur a été donnée par l'expérience, et l'on détermine la nouvelle position du plan de polarisation sur le cercle divisé.

L'angle des deux plans de polarisation, symétriques par rapport à leur position initiale, est double de l'angle que l'on aurait observé directement sans faire usage de la lame *demi-onde.*

Dans cette seconde position on peut replacer la lame cristalline de façon qu'elle ne donne lieu à aucune nouvelle déviation du plan de polarisation, puis on retourne l'appareil, et on le ramène ainsi à sa première position.

Le plan de polarisation des rayons lumineux, au lieu de revenir à sa position initiale, est rejeté symétriquement de l'autre côté de l'axe de la lame *demi-onde,* et l'on peut obtenir encore une double mesure du déplacement étudié.

L'angle entre les positions extrêmes de l'analyseur dans les diverses opérations que nous venons d'indiquer est triple de celui qu'aurait donné une mesure directe.

Cette méthode peut être employée pour étudier toute espèce de déplacement du plan de polarisation de la lumière, par un phénomène quelconque, que l'on peut produire et faire cesser à volonté, ou dont on peut changer le sens.

Elle est particulièrement applicable au système de deux plans de polarisation formant entre eux un angle invariable, tels qu'on les obtient avec un polarimètre à pénombres, et notamment avec un nicol coupé. Les déterminations se font alors avec une grande précision. Lorsque l'on interpose la lame cristalline de manière à ne pas changer l'égalité de teinte des deux moitiés de l'image du polariseur, vue au travers de l'analyseur, l'axe de cette lame coïncide avec le plan bissecteur des deux plans du polariseur, et ces plans échangent symétriquement leur position par le passage au travers de la lame *demi-onde*. Tous les raisonnements que nous venons d'indiquer s'appliquent au plan bissecteur des deux plans de polarisation de la lumière incidente, et la méthode du polarimètre à pénombre peut être appliquée dans toute sa généralité.

Il importe de remarquer que la méthode ne donne pas par une seule lecture un multiple de l'angle à mesurer, mais que l'on doit faire quatre visées pour obtenir la double déviation, et six visées pour la déviation triple, alors que l'observation directe exige deux visées. Il convient donc d'établir que les mesures ainsi faites peuvent conduire à une approximation plus grande que les mesures directes, en supposant toujours que la source soit monochromatique, et que la lame cristalline établisse exactement une différence de phase d'une demi-onde entre les rayons ordinaires et extraordinaires auxquels elle donne naissance. Nous

examinerons du reste plus loin quelle est l'importance de cette condition, et comment, dans les expériences présentes, l'application de cette méthode a été limitée par le défaut d'homogénéité de la lumière.

Si l'on disposait chaque fois l'axe de la lame cristalline en coïncidence avec le plan bissecteur du polarimètre à pénombre et que cette opération ne donnât lieu à aucune erreur, les déviations à droite et à gauche de cette position seraient rigoureusement égales; si l'on suppose, d'autre part, que toutes les observations d'égalité de teinte comportent la même approximation, il devient évident que la même précision de mesure appliquée à des angles doubles ou triples diminue dans la même proportion les erreurs probables.

La précision de la méthode dépend donc de la perfection du réglage de la lame cristalline, dans chaque cas. Or il arrive que ce réglage comporte une sensibilité plus grande que celle des mesures ordinaires, et qu'un petit déplacement angulaire de la lame cristalline donne lieu à un changement de teinte plus grand que le même déplacement de l'analyseur, car à une petite rotation de l'axe de la lame correspond une variation double dans la position des plans de polarisation.

On peut se rendre compte de l'approximation des mesures de la manière suivante:

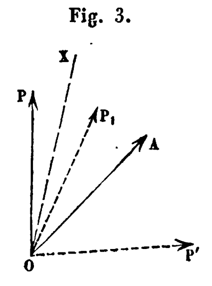
Soit $\pm \varepsilon$ l'erreur angulaire maximum que l'on puisse commettre par une observation d'égalité de teinte : une mesure ordinaire qui comporte deux visées pourrait être affectée au plus d'une erreur de 2ε.

Pour effectuer le réglage de la lame cristalline, on établit d'abord l'égalité de teinte, et il peut exister un écart $\pm \varepsilon$ entre le plan bissecteur du polariseur et le plan principal de l'analyseur.

Or, en plaçant la lame cristalline, on ne peut commettre entre la position de l'axe de la lame et celle du plan bis-

secteur du polariseur une erreur angulaire plus grande que ε. En effet, soient OP (*fig.* 3) la direction du plan bis-

Fig. 3.



secteur du polariseur, OA la position du plan principal de l'analyseur, et nous supposerons que l'on a $\overline{AOP} = \varepsilon$. Soit OX l'axe de la lame, on voit que OX devra toujours être dans l'angle AOP, car, s'il était en dehors de cet angle, la position OP_1 du plan de polarisation donnée par l'égalité de teinte au travers de la lame demi-onde, et symétrique de OP par rapport à OX, ferait avec OA, qui est fixe, un angle plus grand que ε, ce qui, par hypothèse, est impossible, l'observation de l'égalité de teinte ne permettant pas un tel écart.

Si cette seconde observation d'égalité de teinte était parfaite, OP_1 coïnciderait avec OA, et OX serait bissectrice de l'angle AOP : l'écart de OX et de OP ne serait donc plus que $\frac{\varepsilon}{2}$. Le cas le plus défavorable est celui où OP serait rejeté en OP′ à une distance angulaire de OA égale à ε, OX coïnciderait alors avec OA, et l'erreur sur la position de l'axe de la lame serait ε. Généralement l'erreur est notablement plus petite, et il convient d'observer que dans nos mesures ε ne dépassait pas 1′ d'angle. Lorsque les mesures étaient faites avec grand soin, on atteignait une précision encore plus grande.

Soit donc ε_0 l'erreur commise par le réglage. Ce ré-

glage effectué, on retourne l'appareil et l'on détermine la position du plan de polarisation dévié, mesure qui peut être affectée d'une erreur $\pm \varepsilon_1$, puis on enlève la lame et l'on fait une seconde observation qui comporte une erreur $\pm \varepsilon_2$. Soient 2ρ l'angle obtenu par cette expérience et R le déplacement angulaire réel du plan de polarisation; on a

$$2\rho = (\mathrm{R} \pm \varepsilon_0) \pm \varepsilon_1 + \mathrm{R} \pm \varepsilon_2 = 2\mathrm{R} \pm \varepsilon_0 \pm \varepsilon_1 \pm \varepsilon_2$$

ou

$$\rho = \mathrm{R} \frac{\pm \varepsilon_0 \pm \varepsilon_1 \pm \varepsilon_2}{2}.$$

Si l'on avait fait l'observation sans la lame demi-onde, on aurait eu

$$\rho' = \mathrm{R} \pm \varepsilon_0 \pm \varepsilon_2.$$

En appelant ε la plus grande de toutes les erreurs et en supposant que toutes les erreurs s'ajoutent, on voit que l'erreur de la détermination déduite de la double mesure est au plus égale à $\frac{3\varepsilon}{2}$, tandis que l'erreur de l'observation directe est seulement moindre que 2ε. On voit donc que l'erreur possible est réduite aux $\frac{3}{4}$ de sa valeur.

Le même raisonnement appliqué à l'angle triple montre que l'on augmente encore la précision du résultat. En effet, en plaçant la lame dans la seconde position, l'erreur est plus petite que $\pm \varepsilon_2$ et, en revenant à la position initiale, on peut commettre sur la nouvelle position du plan de polarisation une erreur $\pm \varepsilon_3$, de sorte qu'en désignant par 3ρ l'angle des positions extrêmes donné par l'expérience, on a

$$3\rho_1 = 3\mathrm{R} \pm \varepsilon_0 \pm \varepsilon_1 \pm \varepsilon_2 \pm \varepsilon_3 \quad \text{ou} \quad \rho_1 < \mathrm{R} \pm \frac{4\varepsilon}{3}.$$

Comme l'erreur de l'observation directe peut atteindre 2ε, on voit que l'erreur possible est réduite aux $\frac{2}{3}$ de sa valeur.

Nous avons donné les détails qui précèdent sur cette méthode d'amplification, parce que dans diverses expériences de Physique on peut réaliser avec une assez grande perfection les conditions qui rendent son emploi très précis ; mais, pour profiter de la méthode, il est nécessaire de l'appliquer à toutes les déterminations, ce qui est parfois très facile, lorsque l'on étudie un phénomène que l'on peut faire cesser ou renverser à volonté.

Mais tel n'était pas le cas de l'expérience qui fait l'objet du présent Mémoire : bien que l'appareil fût très facilement mobile sur son pivot, le retournement du tube était une opération qui exigeait de grandes précautions, et les petits mouvements du liquide dans le tube troublaient les mesures, de sorte qu'il était nécessaire d'attendre dans chaque position du tube que le liquide fût parfaitement en repos. Cette condition empêchait de multiplier les retournements, et l'on opérait en faisant un très grand nombre de déterminations de la même direction du plan de polarisation dans chaque position de l'appareil. Cette multiplicité de mesures augmentait beaucoup la précision des résultats ; mais, dans l'application de la méthode d'amplification dont nous parlons, le mode d'opérer avait l'inconvénient de faire prédominer, sur toutes les mesures faites au travers de la lame cristalline, l'erreur unique commise dans le réglage de cette lame, erreur qui pouvait être supérieure à celle de la moyenne des nombreuses déterminations directes, de telle sorte que la méthode d'amplification donnait un contrôle très précieux des résultats obtenus, mais ne nous a pas conduit à une approximation plus grande que les nombreuses mesures directes. Pour bénéficier de la méthode, il eût fallu pouvoir retourner le tube après chaque visée, et dans ce cas, pour un même nombre d'observations, on aurait réduit l'erreur probable aux $\frac{2}{3}$ de sa valeur.

La cause d'erreur la plus grave, mais dont on peut

tenir compte avec une assez grande précision, est relative à la différence de phase qu'établit la lame cristalline entre les rayons ordinaires et extraordinaires auxquels elle donne naissance, lorsque la couleur de la lumière étudiée vient à changer. Pour donner un exemple de l'influence de cette variation et de la grandeur de la correction, nous allons appliquer les calculs à la lame cristalline qui a été construite pour notre appareil.

On verra plus loin que les premières déterminations avaient été faites en remplissant le tube de sulfure de carbone du commerce, notablement impur, et colorant fortement la lumière en rouge orangé, après trois passages au travers de l'appareil. La longueur d'onde de la lumière étudiée dans ces conditions était environ 0,000636, et la lame cristalline avait été choisie de façon à être demi-onde pour ces rayons. En plaçant cette lame entre deux nicols et étudiant la lumière qui la traverse au moyen d'un spectroscope, on peut, en tournant l'un des nicols, faire naître dans le spectre une bande noire qui correspond aux rayons qui restent polarisés rectilignement après leur passage au travers de la lame, et qui peuvent être éteints par le second prisme de Nicol. En employant la lumière solaire, le phénomène est d'une grande netteté, et l'on reconnaît que la longueur d'onde moyenne de la bande noire ainsi manifestée est 0,000648. La lame est donc *demi-onde* pour les rayons ayant la longueur d'onde que nous venons d'indiquer, et lorsque l'on étudie au travers de la lame d'autres rayons, tels que les rayons jaunes, ayant la longueur d'onde de la raie D du spectre solaire, ces rayons sortent de la lame polarisée elliptiquement. L'ellipse, il est vrai, est très allongée pour les rayons que nous considérons, mais l'analyseur permet seulement d'étudier les déplacements du grand axe de cette ellipse, au lieu d'étudier les déplacements des positions symétriques du plan de polarisation du polariseur, par rapport à l'axe de la lame.

En réalité, chaque moitié de l'image du polariseur correspond à deux ellipses symétriques, et par l'observation de l'égalité de teinte l'analyseur détermine la position de la bissectrice des deux grands axes de ces ellipses. Nous ferons les calculs pour une des moitiés de l'image; le calcul étant identique pour l'autre moitié, il s'applique également au déplacement de la bissectrice des deux axes.

Comme nous venons de le dire, on observe le déplacement du grand axe d'une ellipse, et il reste à voir quelle relation existe entre ce déplacement et celui du plan de la vibration lumineuse qui lui donne naissance. Prenons pour axes de coordonnées les axes de la lame cristalline et désignons par α l'angle de la vibration lumineuse incidente avec l'un de ces axes que nous prendrons pour axe des x. Soit φ la différence de phase des vibrations lumineuses suivant les axes, au sortir de la lame; l'équation du mouvement vibratoire résultant est, comme on le sait,

$$\frac{x^2}{\cos^2\alpha} + \frac{y^2}{\sin^2\alpha} - \frac{2xy\cos 2\pi\varphi}{\sin\alpha\cos\alpha} = \sin^2 2\pi\varphi$$

et représente une ellipse d'autant plus allongée que φ est plus voisin de $\frac{1}{2}$; pour $\varphi = \frac{1}{2}$, on a une droite symétrique de la vibration incidente par rapport aux axes de coordonnées.

Soient β l'angle que fait le grand axe de l'ellipse avec l'axe des x; on établit très simplement que cet angle β est donné par l'expression

$$\tan 2\beta = \tan 2\alpha \cos 2\pi\varphi$$

qui, pour $\varphi = \frac{1}{2}$, donne

$$\beta = -\alpha.$$

Si α est très petit et si φ diffère peu de $\frac{1}{2}$, on calculera les petites variations de β par l'expression

$$d\beta = d\alpha \cos 2\pi\varphi.$$

On a du reste plus exactement

$$d\beta = d\alpha \frac{\cos 2\pi\varphi}{1 - \sin^2 2\alpha \sin^2 \pi\varphi},$$

qui permet de calculer les petites variations de β comparées aux petites variations de α, si cet angle a une valeur un peu notable.

Or, dans nos expériences, les deux plans principaux des deux moitiés du polariseur font un angle d'environ 5°. Comme on dispose l'axe de la lame en coïncidence avec le plan bissecteur de ces deux plans de polarisation, on a environ

$$\alpha = 2^\circ 30'.$$

On a vu que la lame était demi-onde pour les rayons dont la longueur d'onde était 0,000648.

Soient e l'épaisseur de la lame, n_1 et n'_1 les indices ordinaire et extraordinaire de ces rayons ; on a

$$\varphi_1 = \frac{e(n_1 - n'_1)}{0{,}0006480} = \frac{1}{2},$$

et pour les rayons jaunes D, dont la longueur d'onde moyenne est 0,0005892, on a

$$\varphi_D = \frac{e(n_D - n'_D)}{0{,}0005892}.$$

Comme, pour une même substance, $(n - n')$ est un nombre qui varie très peu, on peut supposer approximativement

$$n_1 - n'_1 = n_D - n'_D,$$

et l'on obtient, comme valeur approchée de φ_D,

$$\varphi_D = \frac{1}{2} \frac{0{,}0006480}{0{,}0005892} = 0{,}550\,;$$

on déduit de cette valeur

$$2\pi\varphi = 198^\circ, \quad \cos 2\pi\varphi = -0{,}9510, \quad \sin 2\pi\varphi = -0{,}3090,$$

et finalement

$$d\beta = - d\alpha \frac{0,9510}{0,99928} = - d\alpha . 0,9517.$$

Si l'on applique cette correction à la mesure déduite de l'observation triple, comme cette correction ne porte que sur les déviations de part et d'autre des deux positions réelles du plan de polarisation, le rapport entre l'angle observé et celui que l'on devrait trouver est

$$\frac{1 + 2 \times 0,9517}{3} = 0,9678.$$

Telle est la correction qu'il faudrait faire subir aux mesures faites au moyen de la lame cristalline de notre appareil, avec la lumière jaune D. On verra qu'elle est notablement plus grande que les erreurs commises sur les déterminations directes sans le concours de cette méthode. Aussi avons-nous préféré, pour les résultats très précis que nous donnons plus loin, nous en tenir aux mesures directes sans faire intervenir les séries faites avec la lame et qui comportent parfois une correction moins certaine.

Mais ces considérations sont toutes particulières aux déterminations présentes, et la méthode que nous venons de développer ne nous en a pas moins été d'un précieux concours pour les très petites déviations; elle peut s'appliquer avec une très grande précision à d'autres observations, et nous avons cru devoir donner à cet exposé le développement qui précède.

Comme exemple, nous citerons le détail d'une des séries faites au commencement de ces recherches avec du sulfure de carbone impur qui laissait arriver à l'œil des rayons orangés pour lesquels la lame était très sensiblement *demi-onde*. La concordance entre les résultats obtenus est très grande.

Les nombres correspondent à trois passages au travers

de l'appareil. La longueur d'onde moyenne de la lumière était 0,000634, et la température 24°.

Direction vers laquelle vise l'observateur.	Avec la lame demi-onde disposée à l'observation précédente.	Sans la lame demi-onde.	Différences totales.	Différences réduites.
	° ′	° ′	′	′
Vers le Sud magnétique...	»	6.35,90	»	»
Vers le Nord magnétique..	6.22,0	6.49,90	27,90	13,95
Vers le Sud magnétique..	7. 4,07	6.36,25	27,82	13,91
Différences	42,07	13,83	42,07	14,01

Les nombres qui figurent dans la dernière colonne, comparés au nombre 13′,83 obtenu par l'observation directe, montrent quelle est la précision des mesures et avec quelle perfection peut s'appliquer la méthode d'amplification. Chacun des nombres des deux premières colonnes est la moyenne de plusieurs déterminations.

CHAPITRE II.

CORRECTIONS DIVERSES. — DÉTERMINATION DE L'INTENSITÉ MAGNÉTIQUE.

Les corrections qu'il est nécessaire de faire subir aux mesures directes sont relatives à trois ordres de phénomènes :

1° Les variations de température ;

2° Les variations dans la longueur d'onde des rayons lumineux qui arrivent à l'œil de l'observateur ;

3° Les variations de l'intensité magnétique à laquelle est soumis l'appareil, dans les différents emplacements où l'expérience a été faite.

Les mesures définitives ont été corrigées de ces diverses variations et rapportées à la température de 0° C., à la longueur d'onde des rayons jaunes D de la soude, et à l'intensité moyenne de la composante horizontale du magnétisme terrestre à Paris au moment de l'observation.

1° *Correction de la température.*

On sait que le pouvoir rotatoire magnétique du sulfure de carbone diminue un peu plus vite que la densité du liquide, lorsque la température augmente. Nous avons adopté dans ce travail la formule donnée par M. Bichat, formule qui dans plusieurs circonstances nous a paru s'écarter peu du phénomène réel. En prenant pour unité le pouvoir rotatoire magnétique du sulfure de carbone à 0°, la rotation magnétique à la température t serait donnée par l'expression

$$1 - 0,00104t - 0,000014t^2.$$

La valeur de cette correction figure pour chaque série dans l'une des colonnes du tableau résumé qui est donné plus loin. Nous ferons observer ici que les déterminations peuvent se diviser en deux groupes : le premier qui a été fait l'été, à la température de 24°, le second qui correspond à des observations faites en hiver et au printemps, dans une pièce où la température était à peu près invariablement 12°.

2° *Variations de la longueur d'onde des rayons lumineux étudiés.*

Les variations dans la couleur des rayons lumineux qui arrivaient à l'œil de l'observateur dépendaient de plusieurs causes : la variation dans l'éclat de la source lumineuse, l'absorption par le liquide du tube, l'altération des miroirs.

On a eu occasion de dire plus haut comment on avait obtenu une fixité très grande dans l'éclat de la source en réglant le courant d'oxygène du chalumeau au moyen d'un régulateur Cavallié-Coll et de manomètres destinés à opérer toujours avec la même pression dans les courants gazeux.

L'absorption par les liquides est une cause d'erreur à

laquelle il est moins facile de remédier. Au début de ces recherches on a opéré avec de l'eau qui colorait fortement la seconde image réfléchie en vert, puis avec du sulfure de carbone impur qui permettait à peine l'observation après trois passages, et ne laissait passer que de la lumière orangée. En purifiant avec grand soin le sulfure de carbone, on a un liquide très limpide, mais qui s'altère rapidement sous l'influence de la lumière et colore en jaune rougeâtre les images qui correspondent à des nombres de passages de plus en plus grands. En outre, les miroirs argentés s'altèrent : ces diverses causes diminuent la réfrangibilité des rayons étudiés, et font que les diverses déterminations avec les diverses images réfléchies ne sont pas directement comparables entre elles.

On a éliminé toutes ces causes d'erreur en mesurant dans chaque série la rotation magnétique qu'éprouvent les rayons qui arrivent à l'œil lorsque l'appareil est soumis à une influence électromagnétique bien déterminée, et en comparant cette rotation à celle qu'éprouve le plan de polarisation des rayons jaunes de la soude dans les mêmes conditions. On avait disposé à cet effet, au centre du tube, l'une des grosses bobines électromagnétiques qui nous avaient servi pour l'étude des gaz [1], et l'on faisait passer à volonté dans cette bobine le courant d'un élément à acide nitrique, courant dont on déterminait chaque fois l'intensité à l'aide d'une boussole des sinus.

On mesurait donc ainsi la rotation magnétique du plan de polarisation des rayons étudiés et, à la fin de chaque série, on remplaçait le chalumeau oxyhydrique par un brûleur à chlorure de sodium qui donnait une lumière suffisamment intense pour obtenir des mesures sur des rayons ayant traversé trois fois la colonne liquide; on déterminait ainsi directement le nombre par lequel il fal-

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXI, p. 289.

lait multiplier les résultats obtenus, pour les ramener à ceux que l'on aurait observés avec la lumière jaune D.

Il convient de dire que, dans la plupart des mesures définitives que nous donnons ci-après, la correction n'a pas différé d'une manière sensible de l'unité, c'est-à-dire que les rayons qui arrivaient à l'œil étaient extrêmement voisins de ceux que fournit la flamme du sodium.

Divers inconvénients n'avaient, du reste, pas permis d'utiliser le brûleur à sodium pour les mesures directes sous l'influence magnétique terrestre.

Le point lumineux du chalumeau, avec les précautions indiquées, conservait une fixité très grande. Pour s'assurer si la position du plan de polarisation du polariseur restait invariable pendant le cours d'une même série, on ramenait toujours l'appareil à sa position initiale, et l'on devait retrouver la même position du plan de polarisation. S'il y avait une petite différence, on en tenait compte dans les comparaisons, mais généralement cette différence ne portait que sur une petite fraction de minute d'angle.

3° *Variation de l'intensité magnétique.*

L'une des corrections les plus importantes a été la détermination de l'intensité magnétique à laquelle était soumis le tube, intensité qui différait notablement de celle de la composante horizontale du magnétisme terrestre à Paris, et qui variait non seulement d'un bâtiment à un autre, mais encore aux différents points d'une même pièce.

A ce point de vue les observations doivent être divisées en deux groupes :

Le premier est relatif à des observations faites pendant l'été, dans un pavillon isolé bâti en pierre, et qui est désigné au Musée d'Histoire naturelle sous le nom de *Poste de la porte de Constantine*. Dans un coin du pavillon, à plusieurs mètres du tube, il y avait un petit gazomètre en tôle, dont l'usage était indispensable.

Du reste, à l'exception des grilles de clôture du Muséum, situées à une vingtaine de mètres du tube, il n'y avait à proximité de l'appareil aucune masse de fer importante.

On a comparé avec grand soin le temps des oscillations d'un même barreau aimanté oscillant librement, soit en plein air, en divers endroits du Muséum où toute cause perturbatrice paraissait négligeable, soit au-dessus du pivot de l'appareil à l'intérieur du pavillon.

Deux séries très concordantes faites au moment des observations optiques ont montré que l'intensité magnétique au-dessus du pivot de l'appareil était très sensiblement 0,988 de l'intensité horizontale du magnétisme terrestre, en plein air, loin de toute masse de fer. Une série faite six mois plus tard avec une aiguille aimantée spéciale pour ces sortes d'observations, et fabriquée par Gambey, a donné le même nombre 0,988, mais on a négligé de vérifier si l'intensité magnétique était la même en tous les points du tube, dans la direction parallèle à l'aiguille de déclinaison. Cette omission a été réparée dans le second groupe d'observations dont nous allons parler :

Au commencement de novembre 1881, l'appareil a été transporté dans une pièce en sous-sol du Cabinet de Physique du Muséum, que l'on a appropriée de manière à permettre le mouvement de rotation du système. Dans cette pièce la température était à peu près constante, et l'on a successivement réalisé les modifications et les perfectionnements que les premières séries d'expériences avaient montrés nécessaires, et qui ont été décrits plus haut.

Dans cette pièce, comme l'ont du reste immédiatement montré les mesures optiques, l'intensité magnétique était notablement différente de l'intensité magnétique horizontale de la Terre loin de toute cause perturbatrice.

Nous n'avons même pas tardé à observer que cette intensité magnétique variait aux divers points de la pièce,

et, pour pouvoir effectuer les comparaisons avec plus de précision, nous avons enlevé le tube de dessus la charpente de l'appareil. Nous avons pu alors disposer l'appareil dans la direction où se font les observations, et déterminer avec une grande précision l'intensité magnétique qui correspondait à divers points de l'axe du tube. Nous avons fait usage, pour ces comparaisons, d'une petite aiguille des intensités, construite autrefois par Gambey, et dont nous avions très exactement le temps des petites oscillations en visant l'aiguille avec un microscope et en tenant compte des variations de température.

En faisant osciller cette aiguille en divers points du tube, on trouve des nombres différents.

On a ainsi obtenu les résultats suivants :

	Temps de 25 oscillations.	Intensités magnétiques relatives.
A l'extrémité du tube..........	87,52 s	1,0777
Au quart de sa longueur.......	89,97	1,0198
Au milieu, au-dessus du pivot...	90,86	1,0000
Aux trois quarts de sa longueur..	91,67	0,9812
A l'extrémité opposée du tube...	92,66	0,9615

En traçant la courbe des intensités le long de l'axe du tube et calculant l'aire moyenne de cette courbe, on trouve que l'intensité magnétique totale à laquelle est soumis l'appareil équivaut à celle d'un champ magnétique uniforme dont l'intensité serait 1,0051 de celle que l'on observe au-dessus du pivot de l'appareil.

Cette intensité a, d'une part, été comparée avec grand soin à celle que l'on observe en plein air et, d'autre part, a été mesurée en valeur absolue.

En faisant osciller la petite aiguille de Gambey, dont nous avons parlé, successivement au-dessus du pivot de l'appareil et en plein air, en un point où toute perturbation

de la part des objets environnants a paru négligeable, on a trouvé, toutes corrections faites, que le rapport des intensités au-dessus de l'appareil et en plein air était environ 1,0501 ; l'intensité de la composante horizontale du magnétisme terrestre à Paris étant maintenant environ 0,193 en unités C.G.S., on a, pour l'intensité magnétique cherchée,

$$0,193 \times 1,0501 = 0,20267.$$

On a, du reste, déterminé directement par la méthode de Gauss la valeur absolue de l'intensité magnétique en ce même point, au-dessus du pivot de l'appareil, et l'on a trouvé comme moyenne de deux séries le nombre

$$0,20284,$$

qui diffère du nombre précédent d'une quantité plus petite que les erreurs d'observation sur le phénomène que nous étudions.

Les effets magnétiques observés avec l'appareil dans la seconde série de mesures sont donc les mêmes que ceux auxquels donnerait naissance un champ magnétique uniforme dont l'intensité absolue en unités C.G.S. serait

$$0,2027 \times 1,0051 = 0,2037.$$

CHAPITRE III.

MESURES EXPÉRIMENTALES.

Nous avons résumé, dans le Tableau qui suit, les résultats des moyennes de chacune des séries d'observations. Les nombres présentent entre eux une concordance remarquable.

Nous avons déjà eu l'occasion de dire que le vernier du cercle divisé donnait la minute d'angle, mais que l'on pouvait estimer les fractions de minute à $0',2$ environ.

La précision des pointés était telle que l'on amenait

souvent plusieurs fois de suite les mêmes traits du vernier à comprendre les mêmes traits de la division du cercle, et les plus grands écarts ne portaient pas sur plus d'une minute d'angle, à moins que le réglage fût mauvais, ou qu'il survînt une perturbation accidentelle. Dans ce cas, les observations étaient discutées séparément ou rejetées.

Afin d'éliminer l'influence perturbatrice d'une irrégularité possible dans la division du cercle, on a déplacé plusieurs fois le plan de polarisation de l'analyseur par rapport au zéro de l'alidade, et l'on a ainsi fait concourir aux déterminations des portions différentes de la division. Pour des déviations angulaires aussi faibles, les imperfections de la division du cercle auraient pu introduire des erreurs de l'ordre des erreurs d'expérience; mais, en opérant comme il vient d'être dit, on a reconnu que les erreurs provenant de ce fait devaient être très petites; du reste, en prenant la moyenne des déterminations faites aux diverses portions de la division du cercle, on élimine à peu près complètement leur influence.

Les nombres sont donnés avec les centièmes de minute, tels qu'ils résultent du calcul des moyennes; mais on ne doit attacher à ce dernier chiffre d'autre importance que d'indiquer dans quel sens le nombre trouvé s'écarte de la valeur moyenne.

Les observations sont divisées en deux groupes, comme il a été dit plus haut. Les nombres des Tableaux qui suivent ne sont pas corrigés de l'influence magnétique locale; les nombres d'un même groupe sont donc seuls comparables entre eux. Pour les raisons qui ont été exposées, nous pensons que les résultats qui se déduisent du second groupe offrent une garantie de précision plus grande que les premiers, et cela en raison de la perfection plus grande avec laquelle les conditions magnétiques des expériences ont été déterminées.

Observations faites au Muséum d'Histoire naturelle de Paris et relatives au sulfure de carbone.

DATES.	SÉRIES.	L'OBSERVATEUR VISE vers le N. magnétique.	L'OBSERVATEUR VISE vers le S. magnétique.	ROTATION du plan de polarisation	TEMPÉRATURE.	CORRECTION de la température	CORRECTION de la réfrangibilité de la lumière.	ROTATION ramenée à la température de 0° et rapportée aux rayons jaunes D à plusieurs passages.	ROTATION ramenée à la température de 0° et rapportée aux rayons jaunes D à un seul passage.
GROUPE I.									
MESURES FAITES AU PAVILLON DIT « POSTE DE LA PORTE DE CONSTANTINE ».									
6 août 1881		6°.49',90	6°.36',07	13',83	24°	1,0342	1,183	16',91	
		Moyenne en tenant compte des observations faites par la méthode de multiplication précédemment indiquée		13,90	24	1,0342	1,183	17,00	5',66
7 août 1881	1re	6.53,20	6.38,86	14,34	24	1,0342	1,146	17,00	
»	2^e	5. 8,70	4.54,35	14,35	24	1,0342	1,146	17,00	
GROUPE II.									
MESURES FAITES DANS UNE PIÈCE DU CABINET DE PHYSIQUE (MAISON CUVIER).									
Observations relatives à la première image réfléchie (3 passages).									
14 décembre 1881	1re	10.20, 0	10. 1, 5	18,50	7	1,0079	1,000	18,64	6,21
»	2^e	10.19,30	10. 0,75	18,55	7	1,0079	»	18,69	6,23
15 avril 1882	»	40.55,08	40.36,55	18,53	12,20	1,0148	»	18,80	6,27
16 avril 1882	1re	40.53,03	40.34,66	18,37	11,10	1,0132	»	18,61	6,20
»	2^e	40.52,88	40.34,70	18,18	11,30	1,0135	»	18,42	6,14
»	3^e	40.55,45	40.37,10	18,35	11,85	1,0143	»	18,61	6,20
19 avril 1882	»	40.50, 0	40.31, 5	18,50	12,10	1,0147	»	18,77	6,26
Observations relatives à la deuxième image réfléchie (5 passages).									
18 avril 1882	1re	40.54,88	40.24,86	30,02	11,70	1,0141	1,015	30,89	6,18
19 avril 1882	1re	40.55,70	40.25,50	30,20	11,80	1,0142	1,004	30,74	6,15
»	2^e	40.58,60	40.28,50	30,10	12,10	1,0147	1,000	30,54	6,11
6 mai 1882	»	41. 4,50	40.35	29,50	13,70	1,0171	1,026	30,78	6,15

Pendant ces observations, il s'est présenté une circonstance d'un intérêt particulier : le 16 et le 17, une perturbation magnétique très importante s'est fait sentir. Le hasard a voulu que les déterminations aient été faites ces jours-là aux heures de calme, où par conséquent la composante horizontale du magnétisme terrestre avait sa valeur normale.

Cependant les déterminations faites le 16 avril, entre 3^h et 6^h du soir, ont présenté des irrégularités dont on a trouvé ultérieurement l'explication dans la manifestation de l'orage magnétique qui a commencé à ce moment, pour se terminer le matin du 18 avril. La troisième série du 16 avril pourrait donc être seule affectée de cette perturbation, et une discussion convenable des nombres obtenus a conduit à un nombre qui concorde entièrement avec ceux que donnent les autres séries.

Les mesures renfermées dans le Tableau qui précède n'ont donç pas été affectées de la perturbation magnétique dont nous venons de parler. Les 18 et 19 avril ont été des jours calmes, et l'orage magnétique a manifesté sa dernière secousse le 20, jour où nous n'avons pas fait d'observations.

Il est néanmoins intéressant d'observer que le phénomène est mesuré avec assez de précision pour manifester les perturbations qui affectent le magnétisme terrestre.

Nous discuterons principalement les résultats qui se déduisent du groupe II du Tableau précédent.

On reconnaît d'abord que les nombres déduits de l'observation des rayons lumineux, ayant traversé trois fois l'appareil, conduisent, pour la rotation qui correspondrait à un seul passage au travers du tube, au nombre moyen de $6',216$.

Les mesures faites avec les rayons lumineux qui ont traversé cinq fois le tube conduisent au nombre moyen $6',147$. Cette divergence de $0',069$ paraît due à des inexac-

titudes dans les corrections, et tient peut-être à ce que la teinte des images n'était pas rigoureusement la même, la seconde image réfléchie étant constamment plus rougeâtre que la première. Les comparaisons entre la rotation magnétique des rayons lumineux étudiés et la rotation correspondante du plan de polarisation des rayons jaunes D étaient très difficiles à faire avec toute la précision que nous espérions obtenir. Par le fait de la rotation inégale des plans de polarisation des rayons de diverses longueurs d'onde, les images se colorent légèrement, malgré la précaution que l'on avait de maintenir les rotations dans des limites très restreintes, voisines de celles auxquelles conduit l'expérience qui fait l'objet de ce travail.

Cette coloration différente des deux moitiés de l'image du polariseur trouble légèrement les observations. Nous avons admis que les rayons lumineux, après trois passages au travers du tube, pouvaient être confondus avec les rayons jaunes D, alors qu'ils étaient constamment un peu plus réfrangibles, mais d'une quantité qui conduisait à une correction que nous avons jugée de l'ordre des erreurs d'expérience.

De même, pour les mesures faites avec les rayons ayant traversé cinq fois l'appareil, les nombres devraient être plus précis; mais, dans la comparaison avec la lumière jaune, les images se colorent plus que pour la première image, et l'incertitude, bien que très faible, sur la précision des comparaisons fait perdre une partie du bénéfice de l'amplification du phénomène. L'écart de 0',069, qui indique nettement l'existence de ces causes d'erreur, paraît donc la limite de la précision des mesures présentes, et, en adoptant la moyenne des deux nombres trouvés, c'est-à-dire

$$6',18, \quad \pm 0',035,$$

on peut espérer ne pas s'écarter du nombre réel de plus

de $0',035$, c'est-à-dire de

$$0,0056 \text{ de la valeur cherchée}$$

Le nombre $6',18$ auquel nous venons de nous arrêter est relatif à la double rotation que subissent les rayons lumineux pour un passage au travers de l'appareil, lorsqu'on retourne celui-ci dans un champ magnétique dont l'intensité est $0,2037$ environ.

La rotation simple due à l'influence du même champ magnétique dans les mêmes conditions est donc $3',09$.

La longueur du tube est $3^m,270$ entre les glaces. A la rotation du sulfure de carbone, on peut ajouter celle qui est produite par les glaces; celles-ci ont chacune une épaisseur de $0^m,005$ environ, soit à chaque passage une épaisseur totale de $0^m,01$ de glace de Saint-Gobain.

Or le rapport du pouvoir rotatoire magnétique de la substance des glaces à celui du sulfure de carbone a été trouvé de $0,48$ pour les rayons jaunes. L'effet est donc le même que celui auquel donnerait lieu une épaisseur de $0^m,005$ de sulfure de carbone ajouté à la longueur du tube, de sorte que les nombres rapportés plus haut correspondent à une colonne de sulfure de carbone de $3^m,275$.

1^m de sulfure de carbone aurait donné une rotation simple de $0',9435$, et $0^m,01$ une rotation de $0',009435$.

Dans un champ magnétique égal à l'unité (C.G.S.), on aurait, pour la rotation r du plan de polarisation des rayons jaunes D, au travers du sulfure de carbone à $0°$, entre deux points distants de l'unité,

$$r = \frac{0',009435}{0,2037} = 0',0463.$$

La précision de la mesure optique est environ $0,0056$, comme on l'a vu plus haut; la précision de la détermination de l'intensité du champ magnétique paraît supérieure à $\frac{1}{100}$, soit $0,005$. En admettant que les erreurs s'ajoutent,

on voit que le nombre donné plus haut peut être regardé comme exact à $\frac{1}{100}$ près de sa valeur.

On a donc

$$r = 0', 0463 \pm 0', 0004.$$

Si l'on admet que, dans les expériences faites au *Poste de la porte de Constantine* (groupe I du Tableau précédent), le champ magnétique était uniforme et avait la même intensité qu'au-dessus du pivot de l'appareil, l'intensité magnétique serait

$$0,193 \times 0,988 = 0,19068,$$

et la rotation que l'on déduirait du nombre 5',66 trouvé plus haut serait

$$r_1 = 0',0454.$$

Mais on a vu que l'on ne pouvait généralement pas compter sur l'uniformité du champ magnétique dans une pièce, surtout si elle contient quelques masses de fer, et l'on ne doit considérer les déterminations du groupe I que comme un contrôle de celles du groupe II, dans des conditions de température et d'influence magnétique différentes.

Des autres séries de contrôle, dont nous rapportons seulement le résultat, ont été faites en emplissant le tube d'eau distillée. Cette détermination a été faite pour essayer la précision de l'expérience, dans les conditions magnétiques des séries du groupe I.

On apercevait nettement la deuxième image réfléchie cinq passages) fortement colorée en vert. La double rotation obtenue en retournant l'appareil était de 10',2. La température était de 30°, 5.

En appliquant à ce nombre les corrections de température et de réfrangibilité de la lumière, on déduit un nombre qui est en parfaite concordance avec celui que l'on obtient en multipliant l'effet produit sur le sulfure de carbone

par le rapport des pouvoirs rotatoires magnétiques des deux liquides.

En terminant, nous rappellerons que M. Gordon (¹) a été conduit à calculer le nombre qui fait l'objet du présent travail, nombre qu'il déduit de la mesure de rotations magnétiques dans un champ magnétique dont il essayait de déterminer l'intensité en unités absolues.

Les rotations magnétiques obtenues étaient considérables, mais cependant la précision des mesures optiques n'a pas été supérieure à celle des déterminations citées plus haut. Quant à la détermination de l'intensité du champ magnétique, elle dépendait d'un grand nombre d'éléments dont la mesure comporte des erreurs distinctes pour chacun, et qui ne permettait plus de compter sur la même approximation qu'en soumettant les corps à l'influence magnétique de la Terre. Le nombre $3,0476 \times 10^{-5}$, auquel arrive M. Gordon, est relatif à la double rotation de la raie verte du thallium, et est exprimé en longueur d'arc. Cette rotation correspond à une rotation simple de $0',05238$ et, pour les rayons jaunes D, à la rotation de $0',04267$.

La correction de la température n'est pas faite ; les conditions de température sont même imparfaitement définies et M. Gordon pense que la température était à peu près de 55° Fahrenheit, soit 12° C.

En faisant la correction de la température, on trouve pour la rotation cherchée $0',0433$, qui diffère de 6 pour 100 du nombre que nous donnons plus haut.

CONCLUSION.

En résumé, il résulte de ce travail que l'influence magnétique terrestre fait tourner de $0',9435$ le plan de pola-

(¹) *Phil. Trans.*, 1877, Part I, p. 7.

risation des rayons lumineux jaunes D, lorsqu'ils traversent une colonne de sulfure de carbone de 1^m, à la température de $0°$ C., et qu'entre deux points distants de $0^m,01$, dans un champ magnétique uniforme égal à l'unité (C.G.S.), la rotation magnétique des mêmes rayons lumineux au travers du sulfure de carbone à $0°$ C. est

$$r = 0',0463 \pm 0,0004.$$

Ce nombre permet de mesurer par une détermination optique l'intensité d'un champ magnétique quelconque à $\frac{1}{100}$ près de sa valeur.

Il importe d'observer que la mesure des rotations magnétiques du plan de polarisation de la lumière comporte par elle-même une précision très voisine de celle dont on peut généralement répondre dans les déterminations de la valeur absolue de la composante horizontale du magnétisme terrestre, c'est-à-dire $\frac{1}{200}$ environ. La précision du rapport des deux grandeurs n'est que $\frac{1}{100}$.

SUR LA MESURE DE CHALEUR DE COMBUSTION DES MATIÈRES ORGANIQUES.

MÉTHODES ET CALCULS;

PAR M. W. LOUGUININE.

La série des Mémoires que j'ai publiés sur les chaleurs de combustion des matières organiques nécessite comme complément une description des appareils dont je me suis servi, des méthodes d'expérimentation et du calcul des résultats obtenus. Mon expérience personnelle me prouve

que les détails ne sont pas inutiles dans des descriptions de ce genre et peuvent souvent profiter à ceux qui viendront travailler dans la même voie. Je m'arrêterai donc souvent à des particularités qui ne présenteront d'intérêt que pour ceux qui s'occupent spécialement de déterminations de chaleurs de combustion et, quoique ni ma manière d'opérer, ni le mode de calcul des résultats ne présentent rien de bien neuf ni d'original, ayant beaucoup d'analogie avec ceux de M. Berthelot, les lecteurs de cette catégorie y trouveront néanmoins quelques perfectionnements de détails qui, peut-être, ne seront pas sans intérêt pour eux.

I. — Description des appareils.

(*a*) Le calorimètre dans lequel plonge la chambre à combustion a, dans mon appareil, une capacité d'à peu près $2^{\text{lit}},250$. Comme il sert également à des réactions par voie humide, il est en platine, ce qui, pour les déterminations de chaleurs de combustion, est naturellement un luxe inutile. Le calorimètre aurait tout aussi bien pu être en argent ou en laiton bien doré et poli. Ce calorimètre A (*Pl. III*, *fig.* 1) est protégé contre les influences perturbatrices du dehors par la série d'enceintes proposées par M. Berthelot, c'est-à-dire qu'il est d'abord isolé dans une première enceinte en cuivre plaqué d'argent à l'intérieur B (même figure), laquelle est isolée dans le creux de l'enceinte extérieure D (même figure) contenant 16^{lit} d'eau. Le calorimètre et l'enceinte en cuivre plaqué sont placés sur des triangles en bois posés sur trois pointes. L'enceinte D est munie d'un agitateur qu'on fait marcher au début de l'expérience. Comme garantie supplémentaire, elle est entourée sur ses côtés et sa base, ainsi qu'à sa surface annulaire supérieure, de feutre et le tout cousu dans du cuir. L'enceinte D est munie d'un thermomètre. Elle est fixée par trois vis à une planche de chêne qui est attachée à la table d'expérience.

L'eau du calorimètre est mise en mouvement par un agitateur hélicoïdal, système Berthelot, en laiton doré. Cet agitateur E (*fig.* 1) est porté par une tige verticale F (*Pl. III*, *fig.* 1, et *Pl. V*, *fig.* 2) en laiton. Cette tige est munie d'une pièce horizontale G (*fig.* 2) et d'un contre-poids H faisant équilibre avec le poids de l'agitateur. A la pièce horizontale G est adapté un axe vertical I à l'aide duquel le mouvement est communiqué à l'agitateur. Dans ce but, l'enceinte extérieure D porte trois colonnes K (*Pl. III* et *Pl. IV*, *fig.* 1) sur lesquelles est posée une pièce en T, L (*Pl. III* *IV* et *Pl. V*, *fig.* 1), servant de base au mécanisme de transmission. L'axe vertical I traverse cette pièce et est muni d'une roue dentée conique M (*Pl. V*, *fig.* 1 et 2). Cette roue engrène avec deux roues dentées également coniques, fixées sur l'axe horizontal O, supportée par la pièce en T, L. Ces deux roues N ne sont dentées que sur la moitié de leur circonférence et chacune sur une moitié opposée. Ceci fait que le mouvement de rotation de l'axe horizontal O se transforme en un mouvement alternatif de l'axe vertical I et de l'agitateur qui y est attaché. Dans ce mouvement, qui est presque d'une demi-circonférence, la tige verticale F qui porte l'agitateur vient buter contre deux ressorts droits, tenus dans la rainure Q (*Pl. IV*), qui est fixée à la partie supérieure de l'enceinte extérieure D. En changeant, à l'aide de deux petites vis, la position de ces ressorts P, on règle la marche de va-et-vient de l'agitateur et cela suivant la disposition des pièces à introduire dans le calorimètre. La tige verticale F de l'agitateur est isolée de la pièce horizontale G à contre-poids H à l'aide d'une pièce en ivoire qui est interposée. De cette manière, lors de l'expérience, la chaleur ne se propage pas en dehors de la tige verticale F. Dans une disposition ultérieure qui a été adoptée dernièrement, la rainure Q a été abandonnée et les ressorts contre lesquels bute la tige de l'agitateur ont été fixés à la pièce en T, comme on le voit dans les

fig. 1 et 2 de la *Pl. V.* Les ressorts sont représentés en P. Dans les deux dispositions, les ressorts seront recouverts de caoutchouc. Quant à l'axe horizontal O, il est réuni à l'aide d'une clef de Hook à un axe O′ (*Pl. V, fig.* 1) qui le continue, et ce dernier de la même manière à l'axe O″ qui porte le disque de transmission de force R (*Pl. III, fig.* 1). L'axe O″ est soutenu dans deux coussinets fixés dans les montants métalliques qui surmontent la planche de chêne T, faisant partie du bâti de l'appareil, réuni à la planche horizontale sur laquelle le tout repose. La disposition des deux clefs Hook sur l'axe horizontal de transmission donne une certaine flexibilité à tout le système. Le disque de transmission R de l'axe O″ reçoit son mouvement à l'aide d'un cordon de cuir d'un petit électromoteur Marcel Deprez S (*Pl. IV*). La vitesse de rotation de l'axe O, O′, O″ est de soixante tours à la minute, ce qui donne pour l'agitateur cent vingt mouvements de va-et-vient à la minute. Dans ces conditions de vitesse, l'eau est mélangée d'une manière très complète et sa température est uniforme dans toutes les parties du calorimètre à $\frac{1}{150}$ de degré près, comme je m'en suis assuré par des expériences spéciales. La pièce L porte en T le thermomètre qui plonge dans le calorimètre; une disposition facile à saisir à la vue de la *fig.* 1 (*Pl. V*) permet de varier la position du thermomètre. Comme on le voit par cette description, le calorimètre, soigneusement protégé contre les influences du dehors, reste découvert à sa surface supérieure, ce qui est indispensable pour pouvoir suivre la marche de la combustion.

(*b*) Les avantages que présente une chambre à combustion en verre sont si évidents que je n'ai jamais hésité à m'en servir. Seulement, après quelques tâtonnements, j'ai dû adopter un type de chambre différant quelque peu de celui qu'a proposé M. Berthelot. La chambre dont je me sers est ouverte par le fond et cette ouverture est fermée par un godet métallique (laiton nickelé) à fond plat, pou-

vant contenir à peu près 5^{cc} d'eau (*Pl. III*, *fig.* 2 et 6), fixé à la chambre à l'aide d'un peu de mastic. C'est dans l'eau du godet que plonge la lampe dans laquelle se fait la combustion, ce qui est presque toujours indispensable pour éviter une trop forte évaporation de la substance par l'effet de l'échauffement de la lampe. L'eau du godet transmet la chaleur ainsi reçue, à travers les parois métalliques, à l'eau du calorimètre dans laquelle la chambre plonge. Une autre modification consiste en ce que le chalumeau amenant l'oxygène durant la combustion est rodé dans la tubulure latérale et ne passe pas par un bouchon en liège ou en caoutchouc. De cette manière, la fermeture de cette tubulure est plus parfaite. Pour plus de sécurité, la partie rodée du chalumeau est enduite d'un peu de mastic. Outre la tubulure latérale, la chambre est munie d'une tubulure centrale destinée à faire passer la lampe à combustion. Durant toutes les expériences que j'ai faites jusqu'ici je me suis servi pour boucher cette tubulure de bouchons en caoutchouc. J'employais dans ce but deux bouchons tout à fait identiques, dont le premier servait durant la période préalable de l'expérience, et le second portait la lampe à combustion et remplaçait le premier quand l'expérience proprement dite commençait. La chaleur spécifique de la substance qui composait ces bouchons a été déterminée par des expériences spéciales. Dans presque toutes mes recherches, ces bouchons étaient introduits dans la tubulure de la chambre, à la main. Dans les dernières expériences, j'ai adopté la forme de bouchon indiquée (*Pl. III*, *fig.* 7) et pour le fixer dans la tubulure le système que l'on voit dans la *fig.* 2 (*Pl. III*).

La chambre est maintenue par un anneau en laiton garni de liège à l'intérieur. Cet anneau est muni de la pièce $O_{,}$, qui est tenue à la tige en ébonite B (*Pl. III, fig.* 2, et *Pl. V, fig.* 2). De cette manière, il n'y a pas communication de chaleur de la chambre à l'extérieur. La chaleur spécifique

de cette ébonite a été déterminée par des expériences spéciales. La tige B tient à un crochet métallique C par lequel tout le système est fixé à l'une des colonnes verticales de l'enceinte extérieure. Comme la chambre doit avoir, durant l'expérience, différentes positions, plonger plus ou moins dans le calorimètre, l'une des colonnes verticales est munie d'une crémaillère avec roue dentée qui permet de mouvoir tout le système qui soutient la chambre. Une vis sert à la fixer à la colonne dans la position voulue, comme on le voit dans les *fig.* 1 et 2 (*Pl. V*). Le serpentin en verre qui entoure la chambre et par lequel passent les produits de la combustion fait dix tours. Des déterminations directes m'ont prouvé que, dans les conditions de l'expérience, la quantité de chaleur perdue à la sortie de ce serpentin, c'est-à-dire non transmise par les produits de la combustion à l'eau du calorimètre, était absolument négligeable.

(*c*) Dans les expériences que j'ai exécutées jusqu'à présent, et qui ont porté principalement sur des substances de la série grasse (liquides, quelquefois solides à point de fusion peu élevée), je me suis servi de petites lampes de verre qui étaient préparées pour chaque expérience et dont la forme variait d'une substance à l'autre. Les lampes en verre présentent ce grand avantage, qu'après l'expérience on voit facilement s'il y reste un résidu décomposé par la chaleur; de plus, on peut varier à volonté la forme de la lampe suivant la matière à comburer, donner une ouverture plus large et moins de longueur au corps de la lampe quand la substance ne brûle pas très facilement, comme par exemple la glycérine, ou au contraire lui donner une ouverture très fine et un corps plus allongé quand la substance a un point d'ébullition peu élevé et est très volatile. Une lampe ne sert dans mes expériences que pour une combustion, car elle est généralement fendue par la chaleur. Quelle que soit la forme de la lampe, allongée ou ramassée, elle est

toujours fixée de la même manière au bouchon comme il est indiqué dans les *fig*. 5 et 6 de la *Pl. III*. Dans le bouchon qui ferme la tubulure de la chambre est enfoncée la tige de verre arrondie A qui se termine par un entonnoir B, destiné à garantir le bouchon contre l'effet direct de la flamme de la lampe (*Pl. III*, *fig*. 5, 6, 7). Cet entonnoir remplace les deux plaques en mica employées dans le même but par M. Berthelot. Autour de la tige et passant par une ouverture latérale ménagée dans l'entonnoir B est enroulé un fort fil de platine qui porte la lampe. Cette dernière est munie de deux anses dont l'une est un peu ouverte et l'autre tout à fait fermée; à la base de la lampe est soudé de plus un crochet en verre. Le fil de platine est recourbé de manière à passer par l'anse entr'ouverte, prendre le crochet de la base de la lampe et passer en remontant par l'anse fermée (*Pl. III*, *fig*. 5 et 6).

Grâce à cette combinaison, la lampe peut être facilement retirée du fil de platine ou remise en place. La lampe est munie d'une mèche en amiante à fils longs et soyeux. Dans les cas de combustion des corps solides, j'ai trouvé utile de joindre à la mèche d'amiante quelques fils de platine qui transmettent la chaleur au contenu de la lampe, le maintiennent à l'état liquide et facilitent ainsi son ascension dans la mèche d'amiante. J'ai également essayé, dans les cas de substances très peu volatiles à point d'ébullition très élevé, de me servir d'une mèche composée de fils de platine très fins; du reste, j'y ai renoncé, n'y trouvant pas grand avantage et surtout parce que ce type de mèche rendait impossible l'allumage par le courant galvanique, dont j'ai trouvé très utile de me servir dans ce cas.

Généralement la lampe était allumée à la main quelques secondes avant d'être introduite dans la chambre; la perte produite par ce commencement de combustion était extrêmement petite. Néanmoins, pour l'éviter, j'ai essayé d'allumer la mèche de la lampe à l'aide d'un courant galva-

nique. Les *fig.* 3 et 4 (*Pl. III*) indiquent la disposition adoptée dans ce but.

Le bouchon était traversé par deux tiges A, A en argent. Le bout supérieur de ces tiges affleurait sur le bouchon et portait une cavité suivant l'axe de la tige dans laquelle entraient les électrodes, ayant la forme d'aiguilles également en argent. Dans la partie inférieure de ces tiges étaient vissés deux fils de platine B, B, très forts, qui traversaient une rondelle en ébonite C. Cette rondelle portait la lampe à combustion, terminée, dans ce cas, par une pointe. Après avoir traversé la rondelle, les fils remontaient verticalement et passaient par les deux anses de la lampe, qu'ils servaient de cette manière à soutenir. Au-dessus de ces anses, les fils de platine portaient chacun un petit écrou en argent D dans lequel était fixé, à l'aide de vis, le petit fil de platine très fin E qui faisait pont et traversait la mèche de la lampe. Pour allumer la lampe au moment de l'expérience les électrodes étaient introduites dans les tiges A, A; la chambre était fixée dans le calorimètre, de manière que l'eau couvrît le bouchon, puis on faisait passer un courant fourni par un élément Grenet; le fil de platine fin devenait incandescent et la lampe était allumée instantanément. Pour la glycérine et le glycol, ce procédé a donné de très bons résultats; il n'en a pas été de même pour d'autres substances : l'alcool amylique, par exemple, sous l'effet du fil incandescent, se vaporisait; à un moment donné, la chambre se trouvait remplie d'un mélange d'oxygène et de vapeur d'alcool qui détonait en brisant la chambre.

(*d*) L'oxygène qui servait aux combustions était lavé lors de sa préparation par de la potasse et recueilli dans un grand gazomètre de construction un peu spéciale. La partie supérieure de ce gazomètre recevait constamment un courant d'eau; elle était munie d'un tube à déversement par lequel l'excès d'eau s'échappait et grâce auquel le niveau de l'eau dans la partie supérieure du gazomètre

restait invariable durant toute l'expérience. La pression de l'oxygène ne variait que par l'effet de l'eau remplaçant dans la partie inférieure du gazomètre le gaz utilisé pour l'expérience. Comme le gazomètre était très grand, la variation de pression due à cette cause n'était pas bien importante. Le gazomètre est muni d'un robinet pareil à ceux dont M. Regnault s'est servi dans ses expériences sur les chaleurs spécifiques des gaz; ce robinet permettait de régler le courant de l'oxygène avec une grande précision, ce qui est indispensable durant les combustions.

Un second gazomètre, en tout pareil au premier et placé à côté de lui, contient de l'air qui doit traverser l'appareil après la combustion et en chasser l'oxygène.

Les gaz sortant des gazomètres passent par un appareil à purification et à dessèchement, composé d'un barboteur rempli d'une solution concentrée de potasse, d'un tube en U contenant de la chaux sodée et d'un second tube en U contenant du chlorure de calcium. Avant de sortir définitivement du purificateur, le gaz doit encore traverser un petit tube contenant du mercure, qui sert de fermeture du côté de l'appareil dans lequel se fait la combustion et empêche les gaz que contient la chambre de faire diffusion du côté de l'appareil purificateur. Toutes les parties de cet appareil sont fixées à une planche en bois portée par un pied (planchette horizontale). Une fois par semaine je m'assurais, à l'aide d'une solution de baryte, que le gaz sortant du purificateur ne contenait pas trace de CO^2.

Généralement le purificateur était renouvelé une fois tous les mois.

(*e*) Les produits de la combustion étaient absorbés dans une série d'appareils suspendus les uns à la suite des autres à une tige horizontale, portée par une colonne verticale de support. Comme toutes ces pièces étaient réunies entre elles et avec la chambre à combustion d'une manière rigide, elles devaient être abaissées en même temps que la chambre

lors de son immersion complète après l'introduction de la lampe allumée; on y parvenait grâce à une crémaillère fixée à la colonne verticale, dans laquelle engrenait une petite roue dentée faisant partie de la pièce qui tenait la tige horizontale à laquelle étaient suspendus les appareils absorbants. Ce mécanisme était, en un mot, identique à celui qui servait à abaisser la chambre dans le calorimètre.

La vis A (*Pl. II*) servait à fixer la tige à la hauteur voulue. Tous les appareils d'absorption suspendus à la tige horizontale (*Pl. I, fig.* 1) par des crochets en fil de cuivre étaient réunis entre eux et avec le bout du serpentin de la chambre à l'aide de pièces rodées les unes dans les autres; on rendait la fermeture absolue en passant du mastic par-dessus ces fermetures.

Les appareils absorbants consistaient en (1) un tube en U rempli de chlorure de calcium; des expériences spéciales m'ont prouvé qu'un seul tube était suffisant pour arrêter toute la vapeur d'eau entraînée par le courant gazeux. Primitivement, j'ai employé un tube double (2). Le tube à $CaCl^2$ était suivi d'un appareil Geissler pour absorber l'acide carbonique; cet appareil avait une construction un peu spéciale; les boules en étaient très allongées, condition indispensable pour que le courant gazeux, forcément assez rapide, ne transportât pas la potasse d'une boule dans l'autre. Les boules de l'appareil sont remplies d'une solution très concentrée de KHO (une partie de potasse pour une partie d'eau). A l'appareil était rodé un petit tube horizontal à $CaCl^2$, destiné à arrêter les vapeurs entraînées hors de l'appareil par le courant gazeux (3). A ce petit tube est réuni un autre tube en U rempli de chaux sodée, qui doit retenir les dernières traces d'acide carbonique non absorbées dans l'appareil Geissler. Du reste, le poids de ce tube n'a jamais augmenté de plus de $0^{gr},02$ à $0^{gr},05$ de CO^2 pour 2^{gr} ou 3^{gr} absorbés par la potasse

liquide. Des expériences m'ont prouvé qu'un second tube à chaux sodé était inutile.

Les gaz, après avoir traversé cette série d'appareils absorbants, pouvaient contenir encore des produits d'une combustion incomplète de la substance étudiée, par exemple CO, du gaz des marais, etc. Pour s'assurer de la présence de ces substances et mesurer leur quantité, les gaz sont conduits par un tube en verre fixé au plafond de la pièce où se font les expériences, dans une chambre voisine (en traversant un mur en maçonnerie), où ils sont brûlés sur une grille à analyse organique. L'eau formée dans cette combustion est recueillie dans un tube à $CaCl^2$ et l'acide carbonique dans un tube à chaux sodée. Comme on le sait, les gaz échappés à la combustion dans la chambre sont une cause d'incertitude pour ce genre d'expériences; heureusement, dans les recherches que j'ai faites jusqu'à présent, leur quantité a été insignifiante et ne dépassait presque jamais $0^{gr},002$ ou $0^{gr},003$ de CO^2 et n'est montée qu'une fois à $0^{gr},01$ pour 2^{gr} ou 3^{gr} de CO^2 absorbé dans l'appareil Geissler. Je crois absolument indispensable d'établir la grille à combustion complémentaire dans une pièce séparée de celle où se font les expériences, car autrement il serait impossible de maintenir la stabilité de température de la pièce, condition absolument nécessaire pour toute bonne expérience de calorimétrie, surtout quand elle dure quelque temps, comme cela a lieu dans les déterminations des chaleurs de combustion.

Je dois ajouter à cette description de l'appareil dont je me sers dans mes recherches quelques mots sur le moteur qui fait marcher l'agitateur hélicoïdal du calorimètre. Après quelques tâtonnements, je me suis arrêté à un électromoteur Marcel Deprez petit modèle, actionné par quatre éléments Grenet au bichromate de potasse, disposés de manière que les zincs et les charbons puissent être retirés du liquide quand le moteur ne marche pas, ce qui

se fait à l'aide d'un levier. La batterie est chargée une fois tous les 5 jours. La force de l'électromoteur est transmise à l'appareil à l'aide d'une corde en cuir. Un commutateur sert à arrêter le mouvement.

Le thermomètre servant à mesurer la température de l'eau du calorimètre a été construit par Baudin; il est muni d'une chambre et porte des divisions de 15° à 25°; chaque degré est divisé en 50 parties. La lecture du thermomètre se fait à la lunette, ce qui permet d'évaluer le $\frac{1}{10}$ de division, c'est-à-dire le $\frac{1}{500}$ de degré. Les intervalles du temps auxquels les lectures du thermomètre se font (chaque minute) sont notés à un compteur à secondes de Breguet.

II. — Manière d'opérer.

L'eau qui doit remplir le calorimètre est soigneusement mesurée dans un ballon d'à peu près 2100^{cc} de capacité, dont le volume a été déterminé très exactement à l'aide de pesées. L'eau distillée servant aux expériences est conservée dans de grandes bouteilles dans la pièce aux expériences, de manière à en adopter la température. Pour plus de précaution, le ballon mesureur est rempli d'eau à l'avance et déposé près de l'appareil. On fait les pesées des appareils d'absorption (à 1 décimilligramme près), ainsi que ceux de la combustion complémentaire. On fixe la chambre à combustion dans le calorimètre, après avoir introduit dans le godet du fond 5^{cc} d'eau dans le cas de combustion de substances liquides et volatiles, et l'on verse dans le calorimètre l'eau du ballon. Après l'avoir vidé, on le laisse reposer dans une position inclinée sur une couronne de paille durant quinze minutes, ce qui facilite la réunion des dernières portions d'eau qui sont également versées dans le calorimètre; c'est dans les mêmes conditions que le volume du ballon a été déterminé. On réunit toutes les pièces de l'appareil et on mastique les joints. Pour s'as-

surer que l'appareil n'a pas de fuite, on l'essaye (la chambre étant fermée par un bouchon de caoutchouc) à l'aide d'un manomètre à mercure pareil à ceux dont M. Regnault s'est généralement servi. On met en place le thermomètre du calorimètre. Tout étant disposé pour l'expérience, on remplit la lampe de la substance à étudier, en en prenant de $0^{gr},3$ à $0^{gr},5$ au plus. On s'est naturellement assuré, au préalable, par l'analyse, de la grande pureté de la substance que l'on étudie. On place dans la lampe la mèche d'amiante dont l'épaisseur et la longueur hors du goulot de la lampe doivent être réglées suivant le caractère de la combustion de la substance. Si l'on a affaire à une substance solide, on la fond au préalable, on l'introduit dans la lampe à l'état liquide, on place la mèche (entremêlée dans ce cas de fil de platine) et on laisse la substance se resolidifier dans la lampe, si la substance est hygroscopique, à l'abri de l'humidité. On fait la pesée de la lampe avec la substance et la mèche. Si la substance est très volatile, une pesée ne suffit pas. Dans ce cas, on note à une bonne montre le moment de la première pesée, on en refait une autre après quinze minutes d'intervalle; on détermine ainsi la quantité de substance que la lampe perd dans cet intervalle de temps. Comme dans ce cas on note également le moment où la lampe est allumée, que l'on connaît ainsi le temps écoulé depuis la dernière pesée, on possède tous les éléments nécessaires pour connaître le poids exact de la lampe au moment où on l'allume.

La pesée de la lampe étant faite, on laisse l'oxygène du gazomètre traverser l'appareil. Préalablement déjà la grille à analyse de la combustion complémentaire a été allumée. On met l'agitateur du calorimètre en mouvement et, au bout de quelques minutes, quand on est sûr que l'eau est bien mélangée, on commence à observer le thermomètre du calorimètre. Ces observations se font à la lunette et sont répétées de minute en minute, ce qui donne la période

initiale de l'expérience. Durant cet intervalle de temps, la lampe a été fixée au fil de platine du bouchon définitif; à la fin de la dixième période elle est allumée, la chambre est débouchée et la lampe rapidement introduite dans la chambre, que l'on ferme hermétiquement à l'aide du nouveau bouchon. Immédiatement après on abaisse la chambre à l'aide de la crémaillère fixée à la colonne de l'enceinte extérieure, de manière que le bouchon soit recouvert d'à peu près $0^m,008$ d'eau. Si cette précaution n'est pas prise, si on laisse non immergée une partie du bouchon, il y a une perte de chaleur pouvant se monter à 2 pour 100 et même 4 pour 100 de la quantité totale de chaleur dégagée lors de la combustion. Simultanément avec la chambre de combustion, on abaisse aussi d'une quantité égale la tige horizontale à laquelle sont suspendus les appareils absorbants qui sont réunis à la chambre d'une manière rigide, à l'aide de pièces rodées l'une dans l'autre, comme il a été dit plus haut.

Grâce aux crémaillères déjà décrites, ces deux opérations se font d'une manière concordante sans qu'il y ait jamais de cas de rupture des appareils d'absorption. Le courant d'oxygène est réglé à l'aide du robinet du gazomètre. Il est utile de donner un courant un peu fort dans les premiers moments de la combustion, quand, la lampe n'étant pas encore chauffée, la flamme est petite et menace de s'éteindre; on diminue ensuite le courant et on le réduit à un minimum, en tant que faire se peut sans danger pour la combustion. Ce sont les premiers moments de la combustion où l'on court le plus de risques de manquer l'expérience, car c'est alors que quelquefois la lampe s'éteint. Dans ce cas, tout le travail préalable (pesées, réunions des pièces de l'appareil, etc.) est perdu, et il faut recommencer absolument à nouveau en prenant même une nouvelle lampe et une nouvelle quantité de substance. Si ce premier moment est heureusement passé, on peut être tranquille

pour la fin de la combustion. Dans tous les cas, la marche de l'oxygène dans ces expériences est infiniment plus rapide que dans les analyses organiques qui se font dans un courant d'oxygène. Il est impossible de compter les bulles de gaz qui traversent la potasse; néanmoins, comme je le disais plus haut, presque tout l'acide carbonique est absorbé par la potasse liquide, et c'est à peine si 2 pour 100 de la quantité totale échappe à l'appareil Geissler pour être absorbé dans le tube à chaux sodée. La marche de l'oxygène doit être rapide; non seulement il sert à la combustion de la substance, mais encore à l'évacuation des gaz formés, car si l'acide carbonique n'était pas entraîné hors de la chambre à combustion, la lampe s'éteindrait. L'observateur qui suit la marche de la combustion (le grand avantage que présentent les chambres à combustion en verre, c'est qu'elles permettent de le faire facilement et de se rendre à chaque instant un compte exact de la marche de la combustion) et règle le courant d'oxygène est séparé du calorimètre par une glace sans tain posée sur l'enceinte extérieure, verticalement devant lui, au moment où l'expérience commence : sa chaleur ne peut par conséquent influencer le calorimètre. Le thermomètre est observé toutes les minutes. La vibration de tout l'appareil à la suite des chocs de la tige de l'agitateur contre les ressorts dans son mouvement de va-et-vient empêche l'inertie du fil de mercure du thermomètre de produire ses effets; la marche du thermomètre est toujours régulière, sans saccade, comme cela a quelquefois lieu quand le canal du thermomètre est trop fin et qu'on ne le secoue pas légèrement.

Pendant les journées brumeuses, si fréquentes durant les hivers de Saint-Pétersbourg, j'ai eu recours, pour éclairer mon thermomètre, à un tube Geissler en verre d'urane. Ce tube, composé de deux tiges parallèles très rapprochées, était fixé parallèlement au thermomètre et l'éclai-

rait sans l'influencer. J'ai trouvé ce procédé très commode, et je le recommande à tous les observateurs qui opéreront dans les mêmes conditions que moi : six éléments Grenet activaient la bobine Ruhmkorff du tube éclairant. La combustion dure ordinairement de douze à seize minutes : elle se ralentit à mesure que la quantité de substance diminue dans la lampe; enfin il ne reste plus qu'une étincelle qui persiste quelquefois deux et trois minutes. Après que la lampe s'est éteinte, le thermomètre monte encore pendant quelques minutes, car la chambre est encore remplie de gaz chauds; de même pour la lampe, l'eau dans laquelle elle plonge est échauffée, et toute cette chaleur doit se transmettre à l'eau du calorimètre. Le thermomètre baisse d'abord d'une manière irrégulière, car l'eau du calorimètre reçoit encore de la chaleur de la chambre; le moment où commence l'abaissement régulier indique celui où toute la chaleur est transmise à l'eau du calorimètre. Quand cette période est atteinte, on observe le thermomètre encore durant quinze minutes, après quoi l'expérience est terminée. L'élévation de température de l'eau du calorimètre a rarement atteint dans mes expériences 4°, et était généralement de 3° à 3°,5; la quantité de substance à prendre dans la lampe était calculée de manière à produire à peu près cet effet, en se basant sur l'effet probable de la combustion. On termine l'expérience en faisant traverser l'appareil par un courant d'air sec venant du gazomètre à air, jusqu'à ce que tout l'oxygène ait été balayé.

L'expérience terminée, on démonte l'appareil, on pèse la lampe vide (généralement il y restait des traces de substance non modifiées pendant la combustion; dans le cas contraire, qui ne se rencontrait que fort rarement, quand il restait dans la lampe ou près de la mèche des matières résineuses, l'expérience était rejetée). On déterminait ainsi la quantité de substance disparue durant l'expé-

rience. On pesait tous les appareils d'absorption, ceux disposés près du calorimètre ainsi que ceux de la combustion complémentaire. On obtenait ainsi (A) le poids de l'eau emportée hors de la chambre par le courant gazeux (B), la quantité de CO^2 produite par la combustion dans la chambre (C), la quantité d'eau produite par la combustion complémentaire (D) de CO^2 résultant de cette combustion. A l'aide de ces données on calcule le résultat de l'expérience, comme il sera dit plus loin.

J'ai entrepris quelques recherches spéciales pour éclairer certain doute qui s'était présenté à mon esprit sur la précision de la méthode qui vient d'être décrite. J'ai cru d'abord que, vu la marche rapide des gaz traversant le serpentin de verre de la chambre, la chaleur n'avait pas le temps d'être transmise à l'eau du calorimètre, et qu'il se perdait beaucoup de chaleur emportée par les gaz hors du calorimètre. Des expériences spéciales m'ont prouvé qu'il n'en était rien. La température de ces gaz au sortir du calorimètre ne diffère de celle de ce dernier que de 3° à 4° en plus. 14^lit^ d'oxygène à peu près sont employés dans une combustion; il se forme en plus à peu près 2^lit^ de CO^2; en tenant compte de la chaleur spécifique de ces gaz et de leur poids, on arrive à la conclusion que la quantité de chaleur emportée par les gaz est inférieure aux erreurs d'expérience.

Je me suis assuré également que la différence de vitesse du courant d'oxygène dans les diverses phases de la combustion (dans les limites dans lesquelles cette différence se produit lors des expériences) n'avait pas d'influence appréciable sur la marche du thermomètre; elle influait sur la quantité d'eau entraînée hors de la chambre, mais on tenait compte de la quantité de chaleur emportée hors du calorimètre par la vapeur d'eau et on introduisait cette correction dans le calcul.

J'étudiais, après chaque combustion, l'eau qui restait dans la chambre; elle a toujours eu, jusqu'à présent du moins, une réaction neutre, et était généralement sans odeur ni goût prononcé.

III. — Calcul des résultats obtenus.

Se divise en calcul de la quantité de substance effectivement brûlée durant l'expérience, et en calcul de la quantité de chaleur effectivement transmise au calorimètre et aux diverses parties de l'appareil dont la valeur en eau est connue.

(*a*) Le calcul de la substance brûlée se fait de deux manières différentes, destinées à se contrôler mutuellement. On pèse la lampe avant et après l'expérience, comme il a été indiqué plus haut. Si la substance est très volatile, deux pesées faites à un intervalle de temps déterminé et à un temps noté servent à déterminer le poids que doit avoir la lampe au moment (également noté) où on l'allume pour l'introduire dans la chambre. Mais la perte du poids de la lampe ne représente jamais exactement le poids de la substance comburée : il entre encore dans ce nombre la quantité de matière évaporée durant l'expérience, déposée dans la chambre et peut-être en partie emportée hors de la chambre par le courant gazeux. Cette évaporation a toujours été une cause d'incertitude dans mes recherches et m'a souvent obligé de rejeter des séries entières d'expériences dans lesquelles la quantité de substance évaporée était notable. Comme moyen de contrôle de la quantité de substance brûlée, ainsi déterminée par la perte du poids de la lampe, je déterminais la quantité d'acide carbonique recueillie dans les appareils d'absorption. Je calculais d'après elle la quantité de carbone, et cela en tenant compte de la quantité de CO^2 de la combustion complémentaire. En partant de cette quantité de carbone, je cal-

culais, à l'aide de la formule de la substance, la quantité de matière brûlée correspondant à ce poids de carbone. Je n'acceptais que les expériences dans lesquelles les quantités de substances déterminées de ces deux manières différaient à peu près de 1 pour 100, car, dans le cas contraire, je n'avais nulle garantie que la vapeur entraînée par le courant gazeux ne fût pas parvenue jusqu'à l'appareil de Geissler et ne fût comprise dans le poids de l'acide carbonique. Malgré toutes les tentatives que j'ai faites pour éviter cette difficulté (par exemple de refroidir les gaz en leur faisant traverser en dehors du calorimètre un serpentin plongé dans un mélange réfrigérant), je n'ai pu la lever entièrement, et je crois que, pour les matières très volatiles à point d'ébullition au-dessous de 80°, il est préférable d'avoir recours au procédé de la bombe calorimétrique indiqué par M. Berthelot (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXIII, p. 100).

Il serait possible également d'employer un petit vase rempli d'un poids déterminé de glace, dans lequel plongerait la lampe durant la combustion. Ce refroidissement de la lampe empêcherait ou au moins diminuerait la formation des vapeurs durant la combustion. Il faudrait, dans le calcul, tenir naturellement compte de la chaleur latente de fusion de la glace. Je compte expérimenter sous peu ce petit système.

(*b*) Le calcul des quantités de chaleur que l'appareil a reçue et perdue durant l'expérience se fait d'après les indications générales de la calorimétrie. On connaît le poids et la valeur en eau de toutes les parties de l'appareil qui participent à l'échauffement de l'eau du calorimètre. La chaleur spécifique du caoutchouc qui forme le bouchon obturateur a été déterminée à l'aide d'expériences spéciales, ainsi que celle de l'ébonite de la tige qui porte la chambre à combustion.

Le poids de l'eau contenue dans le calorimètre est

connu; on fait pour ce poids la correction se rapportant à la perte du poids dans l'air, on le multiplie par la véritable chaleur spécifique de l'eau à la température des expériences (vers 15°-20°). On a ainsi, en multipliant la valeur en eau de tout l'appareil par $T_1 - T$, le nombre de calories gagné par l'appareil durant la combustion du poids P de substance déterminée comme il a été indiqué plus haut, moins quelques corrections dont il sera parlé plus loin.

Dans la détermination de T_1 doit entrer la correction pour le refroidissement du calorimètre durant l'expérience. Il existe, comme on le sait, deux principales méthodes pour déterminer cette correction. La première, dont s'est servi M. Regnault et qui a été exprimée en formule par M. Pfaundler, suppose que durant l'expérience les pertes de chaleur sont, à chaque moment, proportionnelles aux excès de température du calorimètre sur le milieu ambiant. Dans ce cas, cette perte, durant toute l'expérience, sera représentée par la somme des ordonnées d'un trapèze correspondant aux intervalles du temps, trapèze dont on détermine par l'expérience directe seulement les deux ordonnées limites, celles qui correspondent au commencement et à la fin de l'expérience. La droite réunissant ces deux ordonnées se rapproche tellement de la courbe qui, en réalité, devrait passer par les ordonnées représentant les pertes de chaleur aux différents intervalles, qu'elle peut la remplacer dans le calcul de la correction, qui se trouve ainsi ramenée à une formule. On regarde comme la fin de l'expérience le moment où les pertes de chaleur deviennent régulières, c'est-à-dire où l'eau du calorimètre ne reçoit plus de chaleur et en perd proportionnellement à l'excès de sa température sur la température ambiante. La seconde méthode, proposée par M. Berthelot et exposée, entre autres, dans son cours de Thermochimie, ne fait aucune supposition.

Elle consiste à repasser expérimentalement par toutes les températures par lesquelles on a passé lors de l'expérience et à déterminer de 0°,5 en 0°,5 les pertes de chaleur qui correspondent à ces températures. Les ordonnées ainsi obtenues servent à tracer une courbe dont la somme des ordonnées (correspondant aux intervalles de temps dans lesquels on observait le thermomètre) représente la perte réelle de chaleur durant l'expérience. La correction est déterminée dans ce cas par un procédé graphique. Il est évident que cette dernière méthode est théoriquement irréprochable, mais elle a l'inconvénient d'allonger l'expérience de plus d'une heure, car, par exemple, pour une élévation de température de 3°,5, il faut, après l'expérience, exécuter six déterminations de perte de chaleur en plus que dans la méthode de M. Regnault, et plus encore si l'on veut repasser par l'ordre inverse des températures pour avoir un contrôle de la courbe que l'on veut tracer. Chacune de ces déterminations exige à peu près dix minutes. Il est évident que la détermination de la correction, par cette méthode, demande un temps assez long. Il était, par conséquent, intéressant de comparer les corrections obtenues par les deux méthodes. Des expériences spéciales, que j'ai faites dans ce but, ne m'ont donné que des différences insignifiantes entre les résultats obtenus à l'aide des deux corrections. Dans le calcul de la chaleur de combustion de l'alcool amylique de fermentation, par exemple, la correction pour le refroidissement, calculée d'après la formule Regnault-Pfaundler, a été trouvée de 0°,219; d'après le procédé expérimental de M. Berthelot, de 0°,240 : donc une différence de 0°,02 pour une élévation de 3°,466.

Dans des expériences sur la butyrone, j'ai trouvé comme correction :

1° Calculée d'après Regnault-Pfaundler, 0°,116; d'après Ber-

thelot, 0°,126. Différence : 0°,01 pour une élévation de température de 3°,692.

2° Correction Regnault-Pfaundler, 0°,136; correction Berthelot, 0°,134 pour une élévation de température de 2°,564.

Dans une détermination de la chaleur de combustion de l'œnanthol :

1° Correction Regnault-Pfaundler, 0°,202; correction Berthelot, 0°,198 pour une élévation de température de 3°,902.

2° Correction Regnault-Pfaundler, 0°,138; correction Berthelot, 0°,133 pour une élévation de 3°,616.

La conclusion à laquelle m'ont amené ces expériences comparatives n'a de valeur que pour les conditions dans lesquelles j'ai toujours opéré, c'est-à-dire pour une durée de douze à dix-huit minutes maxima et une très grande stabilité de température ambiante, obtenue à l'aide des doubles croisées de mon laboratoire et de l'excellent système de calorifère dont on se sert à Saint-Pétersbourg, calorifère toujours chauffé la veille au soir précédant l'expérience.

Ce résultat une fois acquis, je me suis constamment servi, dans le calcul de la correction pour le refroidissement, de la formule proposée par M. Pfaundler, d'après le procédé graphique de M. Regnault. Cette correction n'a, du reste, jamais dépassé 5 pour 100 de l'élévation totale de température durant l'expérience, de manière que la méthode de calcul de ces corrections ne pouvait influer sur le résultat définitif de l'expérience.

Outre la perte de chaleur par le refroidissement qui entre dans la correction de T_1, il y a encore plusieurs corrections à faire pour calculer la quantité de chaleur qui a été vraiment dégagée dans la combustion d'un poids déterminé de substance. Il y a d'abord la quantité de chaleur perdue par le fait de l'évaporation d'un cer-

tain poids d'eau dans la chambre à combustion; cette vapeur est entraînée hors du calorimètre par le courant gazeux et déposée dans le tube d'absorption à $CaCl^2$. En connaissant l'augmentation du poids de ce tube, on calcule cette perte de chaleur à l'aide de la chaleur totale de vaporisation de l'eau.

Ce n'est pas toute l'eau déposée dans le tube de $CaCl^2$ dont on tient compte pour cette correction. En effet, la détermination de la correction pour le refroidissement se faisait en laissant traverser la chambre, qui contenait 5^{cc} d'eau, par un courant d'oxygène d'une certaine rapidité indiqué par le degré d'ouverture du robinet du gazomètre. Ce courant gazeux transporte naturellement de la vapeur d'eau dans le tube à $CaCl^2$. La quantité de cette vapeur a été déterminée à l'avance; on l'a déduit de la quantité d'eau totale absorbée par le tube à $CaCl^2$, car la perte de chaleur occasionnée par cette vapeur est déjà impliquée dans la correction pour le refroidissement. Il reste donc la chaleur absorbée par la vapeur que le courant d'oxygène emporte hors de la chambre lors de la combustion quand la chambre est remplie de vapeur d'eau et que le courant d'oxygène est beaucoup plus rapide qu'au début et à la fin de l'expérience.

Il y a ensuite une autre quantité de chaleur à ajouter, et celle-là bien moins facile à déterminer. Le fait que dans la combustion complémentaire sur la grille à analyse il se forme de l'eau et de l'acide carbonique démontre qu'une certaine quantité de substance a échappé à la combustion complète dans la chambre; la forme sous laquelle elle arrive jusqu'à la combustion complémentaire nous est inconnue. Heureusement cette quantité a toujours été minime, ne dépassant jamais deux à trois millièmes de la substance comburée dans la lampe, et dans ces conditions il était assez indifférent de savoir quelle hypothèse on ferait

sur la composition de ce résidu. Je l'ai toujours admis comme composée de H et CO, et j'ai ajouté à la quantité de chaleur calculée celle qui eût été produite dans la combustion de H et CO, et sa transformation en H^2O et CO^2, comme si elle eût été effectuée dans le calorimètre. Comme on le verra dans le journal d'une expérience joint à ce Mémoire, ces quantités ne dépassent pas la limite des erreurs. Si la quantité de ces produits échappée à la combustion dans la chambre eût été considérable, leur analyse serait devenue absolument indispensable. Comme conclusion de cet exposé de ma manière d'opérer, je dois reconnaître qu'elle ne donne pas de résultats également précis pour toutes les substances de la Chimie organique. Je n'ai pas encore pu obtenir de résultats satisfaisants ni pour les corps très volatils à point d'ébullition au-dessous de 80° à 100°, ni pour les substances surchargées de carbone, comme, par exemple, pour les hydrocarbures de la série aromatique; ces derniers brûlent dans ma lampe en verre avec une flamme toujours plus ou moins fuligineuse et donnent un dépôt de suie. J'étudie, du reste, un type de lampe spéciale qui permettra, je l'espère, de vaincre ces difficultés.

Je crois utile de joindre à cette étude le journal complet d'une expérience avec les calculs des résultats. Ce sera, je le crois, une bonne illustration des explications qui ont été données. Je dois, en terminant, exprimer ma profonde gratitude à M. Diakonoff, candidat de l'Université de Saint-Pétersbourg, pour le zèle intelligent avec lequel il m'a aidé dans ces laborieuses recherches; souffleur de verre très habile, c'est lui qui, entre autres, a fabriqué toutes les lampes de verre employées dans ces expériences.

JOURNAL D'UNE EXPÉRIENCE.

CHALEUR DE COMBUSTION DE L'ALCOOL CAPRYLIQUE.

Pesées.

Tube de $CaCl^2$.........	+ 43,9285 = T	avant.
	43,8383 = T	après.
	H^2O = 0,0902	
Appareil Geissler.......	+ 73,5727 = T	avant.
	71,7558 = T	après.
	CO^2 = 1,8169	
Tube de Na^2OCaO.....	+ 85,7280 = T	avant.
	+ 85,7209 = T	après.
	CO^2 = 0,0071	
Lampe avec substance...	+ 1,437820 = T	avant.
Après combustion......	+ 1,444593 = T	après.
Substance disparue.....	0,6773	

Combustion complémentaire.

Tube de $CaCl^2$.........	+ 96,3342 = T	avant.
	+ 96,3272 = T	après.
	H^2O = 0,0070	
Tube de Na^2OCaO.....	+ 91,0923 = T	avant.
	+ 91,0872 = T	après.
	CO^2 = 0,0051	

Combustion, dans le calorimètre 2100^cc d'eau; dans la chambre 5^cc d'eau.

Thermomètre n° 7615.

17,500	17,492
500	492
498	492
495	490
494	490

Allumé pour introduire dans la chambre.	$20,380 = Q_n$
$17,488 = Q_0$	370
17,690	360
18,020	352
400	342
800	332
19,200	324
500	314
20,000	304
250	294
320	282
352	272
20,368	262
380	250
La lampe s'est éteinte.	240
380	20,230

Calcul des résultats.

Substance employée dans la combustion, calculée d'après la perte du poids de la lampe..........	0,6773
D'après CO^2 formé..............	0,6758
Différence..........	0,0018 = 0,27 pour 100
Correction pour le refroidissement calculé d'après la formule Regnault-Pfaundler.............	$\Delta = 0°,104$

$$T_1 = 20°,484,$$
$$T = 17°,588,$$
$$T_1 - T = 2°,996.$$

Valeur en eau du calorimètre ainsi que de toutes les pièces de l'appareil qui plongent dans l'eau; toute correction faite, $2167^{gr},6790$.

Chaleur transmise directement au calorimètre :

$$2167,679 \times 2°,996 = 6494^{Cal},367.$$

A ce nombre il faut ajouter :

(*a*) La quantité de chaleur enlevée par la vapeur d'eau entraînée.

L'augmentation du poids du tube à $CaCl^2$ a été de $0^{gr},0902$. Mais des déterminations spéciales m'ont donné pour l'ouverture du robinet correspondant à la période initiale et finale et pour le temps de l'expérience une quantité de vapeur enlevée durant les 39 minutes que dure l'expérience, $0^{gr},0448$. Cette perte de chaleur a été calculée dans la correction pour le refroidissement : il faut donc retrancher de l'augmentation du poids du tube $CaCl^2$ $0,0902 - 0,0448$ pour trouver la quantité de vapeur enlevée de la chambre durant la combustion ; cette quantité $0^{gr},0454$ doit être multipliée par la chaleur totale d'évaporation à la température de l'expérience. Nous prenons comme température de l'expérience la moyenne de $\frac{Q_0 + Q_n}{2} = \frac{17,488 + 20,380}{2} = 18°,945$.

La chaleur enlevée par la vapeur d'eau sera approximativement $= 28^{Cal},05$

(*b*) Je considère l'eau formée dans la combustion complémentaire comme provenant d'hydrogène; 0,0070 de H^2O correspondent à $0^{gr},0008$ de H qui, en acceptant les nombres de Favre et Silbermann, dégagent

$$34462 \times 0,0008 = 25^{Cal},6.$$

(*c*) L'acide carbonique de la combustion complémentaire est supposé provenir de CO, dont la quantité correspondant à 0,0051 de CO^2 sera $0^{gr},033$, dégageant

$$2403 \times 0,0033 = 7^{Cal},93.$$

En additionnant

	Cal
	6494,4
	28,1
	25,6
	7,9
On obtient.......	6556,0

dégagées dans la combustion de $0^{gr},6755$ d'alcool caprylique; 1^{gr} de cet alcool dégage dans sa combustion

$$\frac{6556,0}{0,6755} = 9705^{Cal},0.$$

RECHERCHES SUR L'ÉTHER GLYCOLIQUE ET SUR LES OXYDES D'ÉTHYLÈNE;

PAR M. BERTHELOT.

1. Parmi les composés organiques, il en est peu d'aussi remarquables que l'éther glycolique ou oxyde d'éthylène, découvert par notre confrère M. Wurtz, qui en a mis en évidence les propriétés et les réactions. La suite de mes recherches sur la Mécanique chimique m'a conduit à aborder l'étude thermique de ce corps fondamental et celle de ses relations avec l'aldéhyde, corps isomère qui représente aussi un oxyde d'éthylène, mais avec une fonction différente. Voici mes résultats.

2. *Chaleur de combustion.* — L'oxyde d'éthylène, qui bout à 13°,5, se prête très bien à la mesure de la chaleur de combustion par détonation, conformément à ma nouvelle méthode (ce Recueil, 5e série, t. XXIII, p. 160). On a pris soin, d'ailleurs, d'opérer sur un produit récemment préparé et introduit par distillation immédiate dans les ampoules, afin d'éviter le mélange des polymères qui se forment si promptement.

On a trouvé, pour la chaleur de combustion, à volume constant,

$$C^4H^4O^2 \text{gaz} + O^{10} = 2C^2O^4 + 2H^2O^2 \text{liq.}: 306^{Cal},4;\ 309^{Cal},5;\ 311^{Cal},7;\ 302^{Cal},7,$$

Moyenne......... $307^{Cal},5$.

Ce qui fait, à pression constante : $+ 308^{Cal},4$.

L'éther glycolique liquide donnerait : $+ 302^{Cal},3$.

3. En effet, la *chaleur de vaporisation* de l'éther glycolique $C^4H^4O^2$ a été trouvée $6^{Cal},2$ et $6^{Cal},0$; en moyenne, $6^{Cal},1$.

La *chaleur de dissolution* du liquide à 13°, dans 160 parties d'eau : $+1^{Cal},6$ et $+1^{Cal}.4$; en moyenne $+1^{Cal},5$.

4. *Chaleur de formation depuis les éléments.* — On tire de là :

	Cal
C^4 (diamant) $+ H^4 + O^2 = C^4H^4O^2$ gaz, dégage.	$+17,7$
$C^4H^4O^2$ liquide, dégage	$+23,8$
$C^4H^4O^2$ dissous dans l'eau..................	$+25,3$

5. *Formation de l'éther glycolique avec l'éthylène.* — La chaleur dégagée par la transformation de l'éthylène en éther glycolique :

$$C^4H^4 + O^2 = C^4H^4O^2 \text{ gaz, égale : } + 33^{Cal}.$$

Cependant cette réaction n'a pas lieu directement, mais par l'intermédiaire du brome, qui forme du bromure d'éthylène, transformable ensuite en oxyde. L'oxydation directe et ménagée de l'éthylène par l'acide chromique pur, par exemple, fournit au contraire de l'aldéhyde ; de même que celle du camphène produit du camphre, d'après mes expériences. Je reviendrai tout à l'heure sur la comparaison entre l'éther glycolique et l'aldéhyde ; mais je remarque dès à présent que la chaleur dégagée par la métamorphose de l'éthylène en éther glycolique est sensiblement la moitié de la chaleur de formation de l'aldéhyde gazeux avec les mêmes composants ($+ 65,9$). Peut-être est-ce en raison de cette circonstance que l'éther glycolique n'a pas été observé; son isomère étant formé avec un dégagement de chaleur plus considérable, il prend naissance de préférence, à moins qu'il ne résulte de sa transformation immédiate (voir plus loin, p. 379).

Si nous comparons la formation de l'éther glycolique à celle des éthers d'alcools mono-atomiques, envisagés comme oxydes, nous trouvons que le diméthyle changé en éther méthylique :

$$(C^2H^3)^2 + O^2 = (C^2H^3O)^2, \text{ dégagerait.... } +44,1$$

chiffre du même ordre de grandeur, mais qui ne répond pas à un phénomène réel, le diméthyle ne reproduisant pas l'éther méthylique, même indirectement.

Le changement du diméthyle en alcool

$$C^4H^6 + O^2 = C^4H^6O^2 \text{ gaz, dégagerait... } +55,0$$

Celui-ci répond à une transformation réalisable, quoique par voie indirecte, et dégage une quantité de chaleur fort voisine de celle de la formation de la vapeur d'eau (+ 59). Mais la fonction du produit, l'alcool, n'est pas exactement la même que celle de l'éther glycolique : l'alcool ordinaire étant un corps complet, incapable d'additions directes ; tandis que l'éther glycolique est un corps incomplet, susceptible de s'unir par simple addition aux autres corps, au même titre que l'éthylène générateur.

6. La *transformation de l'éther glycolique en glycol par hydratation* s'effectue aisément, comme on sait, sous l'influence du temps et de l'échauffement. La chaleur qu'elle dégage est, en effet, considérable. Elle peut être calculée, d'après mes résultats, joints à ceux de M. Louguinine sur la chaleur de combustion du glycol : ce dernier étant formé dans l'état liquide et depuis les éléments

$$C^4 \text{ (diamant)} + H^6 + O^4$$
$$= C^4H^6O^4 \text{ liquide, dégage.......... } +111,7$$

J'ai encore mesuré, pour arriver à un nouveau terme de comparaison, la *chaleur de dissolution du glycol*.

Deux expériences, faites à 19°,5 avec 1 partie de glycol et 90 parties d'eau, ont fourni

$C^4H^6O^4$ liquide + eau, dégage.. $+1^{Cal},75$ et $+1^{Cal},73$
Moyenne...... $+1^{Cal},73$;

c'est-à-dire qu'il y a dégagement de chaleur, et probablement formation de certains hydrates, comme avec la glycérine et les divers alcools [1]. Cela posé, la transformation de l'éther glycolique en glycol, transformation qui s'effectue aisément en chauffant la dissolution d'éther glycolique :

$C^4H^4O^2$ liquide + H^2O^2 liquide = $C^4H^6O^4$ liquide,
dégage.... $+111^{Cal},7 - 22^{Cal},8 + 69^{Cal} = +18^{Cal},9$.

Tous les corps dissous : $+19^{Cal},1$.

Ce chiffre est considérable et du même ordre de grandeur que l'hydratation de l'acide sulfurique anhydre et celle de la baryte, rapportées au même poids d'eau :

S^2O^6 solide + H^2O^2 liquide = $S^2O^8H^2$ liquide.... $+20^{Cal},4$
2 BaO solide + H^2O^2 liquide = 2 (BaO, HO) solide. $+17^{Cal},6$

Comparons l'hydratation de l'éther glycolique à celle des composés organiques. Le rapprochement qui se présente tout d'abord, c'est la transformation de l'éthylène en alcool.

Pour rendre les données comparables, il faut ici les calculer depuis l'éthylène gazeux :

C^4H^4 gaz + H^2O^2 liquide = $C^4H^6O^2$ liquide, dégage : $+16^{Cal},9$
$C^4H^4O^2$ gaz + H^2O^2 liquide = $C^4H^6O^4$ liquide, dégage : $+25^{Cal},0$

On voit que la chaleur d'hydratation de l'éther glycolique surpasse notablement celle de l'éthylène; aussi la première métamorphose s'effectue-t-elle plus aisément que la seconde.

---

(1) *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 515

Si nous voulons étendre cette comparaison à la transformation indirecte de l'éther ordinaire en alcool, nous observerons que

$$C^4H^4(C^4H^6O^2)\text{ gaz} + H^2O^2\text{ liquide}$$
$$= 2C^4H^6O^2\text{ liquide, dégage} \ldots\ldots\ldots \quad +7,0$$

quantité bien moindre que la chaleur d'hydratation de l'éther glycolique. Mais aussi nous avons affaire ici à deux ordres de travaux, l'hydratation de l'éther ordinaire étant accompagnée par le dédoublement de la molécule ; ce qui n'a pas lieu avec l'éther glycolique.

Avec l'éther ordinaire liquide, la chaleur dégagée est presque nulle : + 0,3. Aussi la transformation de l'éther ordinaire en alcool exige-t-elle une énergie auxiliaire, agissant avec le concours de la production d'un composé intermédiaire, tel que l'acide éthylsulfurique, engendré par l'acide sulfurique, ou le peroxyde d'éthyle, engendré par l'ozone, d'après mes récentes expériences (ce Recueil, p. 229) : ces composés, qui renferment une réserve d'énergie relative supérieure à l'éther ordinaire, sont en effet décomposables ultérieurement par l'eau, avec régénération d'alcool.

7. Examinons la substitution des corps halogènes à l'oxygène, substitution qui se produit dans deux sens inverses, suivant que l'on opère sur les composés des métaux ou sur ceux des métalloïdes. A cet égard, les dérivés éthérés viendraient se ranger auprès des métalloïdes (ce Recueil, 5e série, t. XV, p. 205), car :

$$C^4H^4Br^2\text{ gaz} + O^2 = C^4H^4O^2\text{ gaz} + Br^2\text{ gaz, dégagerait.} \quad +4,0$$
$$C^4H^5Br\text{ gaz} + O = C^4H^5O\text{ gaz} + Br\text{ gaz, dégagerait.} \quad +1,6$$
$$C^2H^3Br\text{ gaz} + O = C^2H^3O\text{ gaz} + Br\text{ gaz, dégagerait.} \quad +8,3$$

Les analogies entre l'éther glycolique et les éthers méthylique et éthylique se maintiennent donc ici. Mais il importe d'ajouter qu'il ne s'agit pas de réactions réelles,

les composés des radicaux organiques complexes ne supportant pas, comme les oxydes et les bromures des éléments véritables, la haute température nécessaire pour opérer directement de telles substitutions (ce Recueil, 5e série, t. XV, p. 188).

Au contraire, dans le cas des composés des radicaux organiques, comme dans celui des composés des éléments minéraux, il est facile d'opérer les substitutions inverses de l'oxygène par le brome, en faisant intervenir leurs combinaisons avec l'hydrogène et en tirant parti de cette circonstance que la chaleur de formation du gaz aqueux surpasse celle du gaz bromhydrique. En effet :

$$C^4H^4O^2 \text{ gaz} + 2HBr = C^4H^4Br^2 \text{ gaz} + H^2O^2 \text{ gaz, dég.} \quad +28,0$$
$$C^2H^3O \text{ gaz} + HBr = C^2H^3Br \text{ gaz} + HO \text{ gaz, dég.} \quad +7,8$$
$$C^4H^5O \text{ gaz} + HBr = C^4H^5Br \text{ gaz} + HO \text{ gaz, dég.} \quad +14,4$$

Toutes ces réactions s'effectuent, en effet, directement.

En présence d'un excès d'eau, elles peuvent être à leur tour renversées, avec formation des alcools eux-mêmes; mais toujours en vertu des principes thermochimiques, attendu que la chaleur d'hydratation de l'hydracide changé en hydrate et celle de l'éther changé en alcool concourent au phénomène.

8. J'ai étudié l'*action de la chaleur sur l'éther glycolique*. Ce gaz, chauffé au rouge sombre dans une cloche courbe pendant une demi-heure, double de volume sensiblement, en donnant naissance à des volumes égaux d'oxyde de carbone et de formène :

$$C^4H^4O^2 = C^2O^2 + C^2H^4, \text{ réaction qui dégage...} \quad +26,2$$

Elle est précédée par une première transformation, qui engendre un liquide très volatil, condensé partiellement dans les parties froides de la cloche, lequel s'évapore ensuite complètement et disparaît pendant le cours de l'opération. C'est probablement de l'aldéhyde, produit

par un premier changement isomérique. La décomposition finale est d'ailleurs la même que j'ai observée il y a quelque temps sur l'aldéhyde pur ([1]). Elle s'opère de la même manière lorsque le gaz est mêlé avec son volume d'hydrogène.

9. Le moment est venu d'examiner les relations entre l'éther glycolique et l'aldéhyde; il s'agit de l'un des cas d'isomérie les plus remarquables qui existent en Chimie : les deux corps étant formés des mêmes éléments, sous la même condensation, mais avec une fonction chimique différente. En général, d'après l'ensemble des faits connus, la perte d'énergie va croissant lorsqu'on passe d'un carbure à un alcool ou à un éther, formés par addition ou substitution des éléments de l'eau; et elle augmente rapidement lorsqu'on fait intervenir des phénomènes d'oxydation, tels que les réactions susceptibles d'engendrer les aldéhydes et les acides. Il serait même facile de calculer les constantes, ou plutôt les valeurs thermiques moyennes, qui caractérisent chacune de ces réactions. Mais, ces valeurs changeant d'une série à l'autre, il me semble préférable d'insister surtout sur le signe et l'ordre de grandeur du phénomène.

Les inductions qui précèdent montrent que la perte d'énergie, depuis les éléments, doit être plus grande pour l'aldéhyde que pour l'éther glycolique. C'est en effet ce que confirme l'expérience, la chaleur de combustion du dernier corps étant notablement supérieure à celle du premier.

En fait,

C^4 (diamant) + H^4 + O^2
= $C^4H^4O^2$ dégage, en formant l'aldéhyde gazeux... +50,5
C^4 (diamant) + H^4 + O^2
= $C^4H^4O^2$ en formant l'éther glycolique gazeux.... +17,7

L'éther glycolique contient donc une réserve d'énergie

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. VI, p. 472.

bien plus considérable que l'aldéhyde : ce qui explique la grande plasticité du premier corps, son aptitude extrême à se polymériser, constatée par la formation de l'aldol et de ses dérivés, sa faculté de s'unir directement à l'eau et aux acides, parfois même dès la température ordinaire (chlorhydrate d'oxyde d'éthylène).

Obsérvons ici que l'éther glycolique et l'aldéhyde fournissent deux séries parallèles de composés isomères, en s'unissant avec deux molécules acides : les uns sont les éthers biatomiques du glycol, les autres les dérivés biacides de l'aldéhyde, composés moins stables que les éthers.

La métamorphose même de l'éther glycolique en aldéhyde dégagerait $+ 32^{Cal},8$; ce changement de fonction étant accompagné d'une perte d'énergie, sans changement dans la condensation. Une telle transformation isomérique semble avoir lieu, en effet, sous l'influence de la chaleur, comme il a été dit plus haut; elle a lieu aussi dans les conditions de l'état naissant. En effet le glycol, sous l'influence du chlorure de zinc, fournit de l'aldéhyde, au lieu d'éther glycolique.

Cela prouve que les transformations par hydratation ou déshydratation, opérées en présence des chlorures métalliques et autres agents modificateurs des corps isomères, ne conduisent pas à des conclusions certaines, en ce qui touche les relations véritables de constitution des corps transformés. En effet, si l'on ne savait pas déshydrater le glycol, autrement que par les chlorures métalliques, on serait induit à conclure la constitution du glycol de celle de l'aldéhyde, en méconnaissant ses relations plus prochaines avec l'éther glycolique.

Dans cet ordre de discussion, les relations thermiques offrent une importance capitale : la constitution de deux corps étant d'autant plus analogue, en général, qu'ils sont formés l'un au moyen de l'autre avec une moindre perte d'énergie.

10. Insistons enfin sur les relations qui existent, d'une part, entre l'éthylène et l'aldéhyde et, d'autre part, entre l'éthylène et l'éther glycolique. L'aldéhyde seul devait être appelé *oxyde d'éthylène;* car il se forme directement, comme je l'ai montré, lorsqu'on oxyde l'éthylène avec ménagement; il en constitue à proprement parler le premier oxyde, l'acide acétique étant le second :

$$C^4H^4 + O^2 = C^4H^4O^2 \text{ (aldéhyde)},$$
$$C^4H^4 + O^4 = C^4H^4O^4 \text{ (acide acétique)};$$

la chaleur même dégagée dans les deux degrés d'oxydation est sensiblement proportionnelle à l'oxygène fixé, lorsqu'on prend tous les corps sous la forme gazeuse : soit + 65,9 pour l'aldéhyde; + 131,1 pour l'acide acétique.

L'éther glycolique ne satisfait pas à ces relations de synthèse directe, car il n'est ni formé par l'oxydation immédiate de l'éthylène, ni susceptible de former de l'acide acétique.

Cependant on peut concevoir, comme il a été dit, que si l'éthylène ne forme pas directement l'éther glycolique, mais l'aldéhyde, c'est que la production de ce dernier corps dégage plus de chaleur. A ce point de vue, on pourrait peut-être assimiler la métamorphose de l'éther glycolique dans l'aldéhyde isomère à celle de certains oxydes métalliques (oxyde de chrome et analogues) en oxydes isomères, formés avec dégagement de chaleur, et qui ont perdu, en même temps qu'une certaine dose d'énergie thermique, une partie même de leur activité chimique.

J'ai poursuivi cette comparaison entre les réactions des oxydes minéraux et celles de l'éther glycolique jusque dans l'étude des combinaisons que l'éther glycolique forme avec les acides et spécialement avec l'acide chlorhydrique : je vais faire connaître mes résultats.

SUR L'ÉTHER CHLORHYDRIQUE DU GLYCOL;

PAR M. BERTHELOT.

1. L'éther glycolique, de même que les alcools et leurs éthers simples, est apte à se combiner directement aux acides et à les saturer, en formant des éthers composés. Cette aptitude est même plus prononcée dans l'éther glycolique que dans le glycol, ou dans les éthers simples des alcools monoatomiques, et cela pour des raisons thermiques faciles à déduire du Mémoire précédent.

En effet, l'union de l'éther glycolique liquide avec un acide ou un autre corps dégage $+18^{Cal},9$ de plus que celle du glycol, pris également dans l'état liquide; elle devra donc s'effectuer mieux et plus vite, d'après les principes de la Thermochimie ([1]).

L'avantage de l'éther glycolique sur les éthers dits simples, tels que l'éther éthylique ordinaire, tient à une autre cause : en effet, l'union de l'éther glycolique avec un acide représente une opération chimique unique et immédiate; tandis que, l'éther éthylique étant une molécule doublée, son union avec un acide doit être précédée, ou plutôt accompagnée, par un dédoublement des deux molécules alcooliques accouplées, opération qui absorbe à peu près autant de chaleur que la combinaison proprement dite en dégage, d'après mes mesures.

On conçoit dès lors que l'éther glycolique puisse être rapproché à certains égards des bases proprement dites, comme M. Wurtz a proposé de le faire. Cette analogie est surtout frappante pour la réaction de l'éther glycolique sur l'acide chlorhydrique. Toutefois, même dans ce cas, on

([1]) *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 455 à 457.

retrouve le caractère progressif de la combinaison opérée en présence de l'eau, comme je le montrerai tout à l'heure; c'est-à-dire l'indice des différences qui séparent en général la formation des éthers de celle des sels. Le rapprochement ne s'étend guère plus loin d'ailleurs, du moins en présence de l'eau; les acides organiques, tels que l'acide acétique, ne s'unissant pas d'une manière notable avec l'éther glycolique en dissolution étendue, pas plus qu'avec l'alcool ou l'éther éthylique.

J'ai soumis ces phénomènes à une étude thermique approfondie.

2. *Union du gaz chlorhydrique avec le gaz éther glycolique.* — Cette union s'opère, comme M. Wurtz l'a montré, immédiatement et à des volumes égaux, en donnant lieu à un chlorhydrate liquide qui se condense. L'expérience rappelle la synthèse du chlorhydrate d'ammoniaque. J'ai fait l'expérience à 21°, en faisant arriver volumes égaux des deux gaz, soit 1^{lit} pour chacun, dans une chambre de verre munie d'un serpentin et plongée dans un calorimètre (ce Recueil, 5e série, t. XIII, p. 13). L'écoulement des gaz étant bien réglé, tout se condense dans la chambre. Cette réaction

$$C^4H^4O^2 \text{ gaz} + HCl \text{ gaz}$$
$$= C^4H^5ClO^2 \text{ liquide, a dégagé..... } + 36^{Cal},0$$

Ce nombre a été contrôlé par une méthode indirecte citée plus loin, un peu moins précise, et qui a fourni +36,1.

La chaleur de formation du monochlorhydrate glycolique peut être rapprochée de celle de l'éther éthylchlorhydrique au moyen de l'éthylène:

$$C^4H^4 + HCl + C^4H^5Cl \text{ liquide, dégage.... } + 38,4$$

Mais cette dernière action n'est pas immédiate : la différence tient probablement à ce que l'éther glycolique,

en sa qualité de corps oxygéné, forme d'abord, avec l'acide chlorhydrique, un premier chlorhydrate, analogue aux hydrates et aux alcoolates d'acide chlorhydrique, et qui sert d'intermédiaire à la transformation finale; tandis qu'avec l'éthylène rien de semblable n'est possible.

Quoi qu'il en soit, les chiffres précédents méritent d'être rapprochés de la chaleur de formation du chlorhydrate d'ammoniaque :

$AzH^3 + HCl = AzH^4Cl$ solide, dégage...... $+42,5$

observons que le chiffre 36,0, relatif au chlorhydrate glycolique, doit être accru de la chaleur de solidification de ce composé.

3. On peut poursuivre les comparaisons jusque dans l'état dissous. Vers 20°, $C^4H^5ClO^2$, en se dissolvant dans une grande quantité d'eau, dégage $+1^{Cal},3$.

J'ai encore trouvé directement, comme il sera dit tout à l'heure,

$C^4H^4O^2$ très étendu $+$ HCl très étendu
$= C^4H^5ClO^2$ dissous, environ............ $+12,4$

Or, la formation du chlorhydrate d'ammoniaque dans les mêmes conditions dégage $+12,4$.

Les deux chaleurs de formation sont donc comparables, dans l'état dissous aussi bien que dans l'état anhydre.

La réaction de l'acide chlorhydrique étendu sur l'éther glycolique dissous offre des circonstances spéciales et qui méritent d'être décrites. En effet, cette réaction s'opère, non seulement entre les corps anhydres, comme il a été dit plus haut, mais même avec les corps dissous et étendus dans une grande quantité d'eau; contrairement à ce qui arrive pour l'acide chlorhydrique et l'alcool ordinaire. Si l'on mélange les dissolutions des deux composants, chacun dissous dans 2^{lit} d'eau environ pour $1^{éq}$ du corps, on observe qu'il se produit un dégagement de chaleur assez faible dans

les premières secondes, à tel point qu'on pourrait penser qu'il n'y a pas combinaison. Mais ce dégagement s'accroît peu à peu et se prolonge pendant une demi-heure environ, temps au bout duquel la marche du refroidissement du calorimètre devient identique avec celle de l'instrument rempli du même poids d'eau : ce qui indique une réaction accomplie.

La quantité de chaleur dégagée dans ces conditions a été calculée de la manière ordinaire; quoique les limites d'erreur soient plus grandes en opérant ainsi, que dans une réaction instantanée. J'ai trouvé, dans les conditions ci-dessus : $+13,4$, pour la réaction opérée à équivalents égaux.

Cette quantité a été contrôlée par la réaction de la potasse, laquelle détruit immédiatement le composé dissous en dégageant $+0^{Cal},3$. La somme $13,4+0,3=13,7$ représente bien la chaleur de combinaison de la potasse et de l'acide chlorhydrique.

La chaleur dégagée par la formation même du chlorhydrate glycolique varie d'ailleurs avec la dilution. Avec des liqueurs dix fois aussi étendues, j'ai trouvé seulement $+12,4$, chiffre cité plus haut. Ce dernier chiffre peut être contrôlé en le rapprochant de la chaleur de formation du même composé par l'éther anhydre et en tenant compte des chaleurs de dissolution dans l'eau des composants et du composé. On a ainsi

$$+36,0-17,4-7,6+1,3=+12,3.$$

4. La formation du glycol monochlorhydrique, même en présence de grandes quantités d'eau, rend compte de certaines réactions remarquables entre l'éther glycolique et les chlorures métalliques observées par M. Wurtz. En effet, pourvu qu'un chlorure métallique éprouve de la part de l'eau un commencement de décomposition, l'acide chlorhydrique résultant s'unira ensuite avec l'éther glycolique,

et il résultera de là divers équilibres, réglés à la fois par la chaleur de formation des chlorures et oxychlorures métalliques et par le degré de dissociation des hydrates et des oxychlorures en présence de l'eau. On pourra donc obtenir un déplacement plus ou moins partiel de l'oxyde métallique par l'éther glycolique, agissant à la façon d'une base véritable.

A froid et avec des solutions étendues, ces déplacements n'ont pas lieu avec les bases alcalines proprement dites, celles-ci décomposant, au contraire, le glycol chlorhydrique comme il a été dit. Avec le chlorure de magnésium même ($1^{éq} = 47^{gr},5$ dissous dans 2^{lit}), il n'y a point réaction à froid, quoique cette action ait lieu à chaud et avec des liqueurs concentrées, en raison de la formation des oxychlorures et de la dissociation du sel. Le chlorhydrate d'ammoniaque étendu n'est pas non plus décomposé à froid d'une manière appréciable par l'éther glycolique.

5. L'aptitude de l'éther glycolique à s'unir immédiatement avec l'acide chlorhydrique étendu s'étend sans doute aux autres hydracides ; mais elle ne se retrouve plus avec les acides organiques. L'acide acétique étendu, par exemple, mis en présence d'une solution aqueuse d'éther glycolique, n'a donné lieu à aucun effet thermique notable, et l'essai alcalimétrique, exécuté avec les ménagements nécessaires, a montré que, même au bout de vingt-quatre heures, la combinaison n'avait pas commencé à s'accomplir. Ceci montre que l'éther glycolique n'est pas assimilable aux bases proprement dites ; car il ne se combine pas en général avec les acides, et sa réaction, même sur l'acide chlorhydrique, s'effectue seulement avec le concours du temps.

6. Examinons enfin la formation des éthers chlorhydriques du glycol, depuis le glycol lui-même, afin de la comparer avec celle des éthers chlorhydriques des alcools mono-atomiques. Un premier fait utile à noter, c'est que le glycol chlorhydrique ne se forme pas, du moins immé-

diatement, avec le glycol et l'acide chlorhydrique étendu. En effet, le mélange des deux dissolutions ($1^{éq}$ de chaque corps dissous dans 2^{lit}) ne donne lieu qu'à des effets thermiques insignifiants. Cependant la chaleur même de formation du glycol monochlorhydrique est facile à calculer depuis le glycol, d'après les chiffres que j'ai donnés.

En effet l'on a, depuis les éléments :

C^4(diamant) + H^5 + Cl + O^2 = $C^4H^5ClO^2$ liq., dég. ... $+81^{Cal},8$
» le composé dissous ... $+83^{Cal},1$

On déduit de là

$C^4H^6O^4$ liq. + HCl gaz
= $C^4H^5ClO^2$ liq. + H^2O^2 liq., dégage ... $+17^{Cal},1$

or

$C^4H^6O^2$ liq. + HCl gaz
= C^4H^5Cl liq. + H^2O^2 liq., dégage ... $+21^{Cal},0$

Avec l'alcool méthylique, on a $+11^{Cal},9$ pour la formation de l'éther méthylchlorhydrique gazeux, quantité qui deviendrait du même ordre que les deux précédentes si l'on y ajoutait la chaleur de liquéfaction de cet éther, pour tout rendre comparable.

On voit donc que la chaleur de formation du glycol monochlorhydrique pur, depuis le glycol, est comparable à celle des éthers des alcools mono-atomiques.

Tous les corps dissous, elle deviendrait — 0,6, c'est-à-dire comparable à celle des éthers des autres acides, rapprochement digne aussi d'intérêt.

Il conviendrait d'étendre ces comparaisons jusqu'à l'éther dichlorhydrique du glycol (liqueur des Hollandais); malheureusement je n'ai pas réussi jusqu'ici à en mesurer la chaleur de formation. On sait que la synthèse de ce corps donne lieu à des produits multiples, engendrés en vertu d'une substitution chlorée plus avancée.

7. Le glycol monochlorhydrique peut être, à plus d'un

titre, regardé comme un véritable alcool modifié par substitution chlorée; ce qui lui communique, suivant la règle générale, une fonction éthérée juxtaposée avec sa fonction primitive. Donnons à ce point de vue la chaleur dégagée par la substitution supposée

$C^4H^6O^2$ liq. + $Cl^2 = C^2H^5ClO^2$ liq. + HCl gaz, dégage.. +33,3

Ce chiffre est précisément du même ordre de grandeur que la chaleur dégagée par la transformation du formène en éther méthylchlorhydrique, +32,0; mais il est plus faible que le chiffre analogue obtenu pour l'éther éthylchlorhydrique (+54,8).

Donnons encore la formation bien connue du glycol chlorhydrique au moyen de l'acide hypochloreux étendu:

C^4H^4 + $HClO^2$ étendu = $C^4H^5ClO^2$ étendu, dégage.. +66,9

Celle du glycol avec l'éthylène et l'eau oxygénée :

$C^4H^4 + H^2O^4 = C^4H^6O^4$ étendu, dégage.... +105,1

quantité un peu plus que double de la chaleur (—40) absorbée par la réaction réciproque qui changerait l'alcool méthylique en méthyle :

$$C^2H^4O^2 - HO^2 = C^2H^3.$$

Mais l'union du méthyle et de l'eau oxygénée n'a pas lieu directement; tandis que la formation du glycol est effective.

SUR L'ALCOOLATE DE CHLORAL;

PAR M. BERTHELOT.

1. J'ai entrepris l'étude thermique de l'alcoolate de chloral [1] et spécialement la mesure de la chaleur dégagée

[1] Voir mes *Recherches sur l'hydrate de chloral* (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XII, p. 536, et t. XX, p. 521.)

par l'union de l'alcool et du chloral, donnant naissance à ce composé sous les trois états solide, liquide et gazeux. J'ai opéré sur un échantillon très pur, préparé il y a quatre ans à mon intention par le regretté Personne et que j'avais conservé depuis cette époque, de façon à l'amener à un état physique stable.

2. L'état initial étant ainsi défini, il s'agissait de choisir un état final toujours identique à lui-même, précaution que les variations de constitution physique et chimique de cet ordre de composés ([1]) rendent indispensable : j'ai adopté le même état final que pour l'hydrate de chloral, celui de la dissolution aqueuse étendue. J'ai montré précédemment qu'un tel état est toujours identique à lui-même pour l'hydrate de chloral : car ce composé dégage une quantité de chaleur constante, soit $+ 13^{Cal},15$ à 16°, en éprouvant une même transformation chimique, par la potasse étendue ([2]). Or, j'ai vérifié qu'il en est de même de l'alcoolate de chloral en dissolution.

Par exemple, j'ai trouvé à 14°, le composé dissous dans 25 fois son poids d'eau et traité, à l'instant même, par la potasse étendue :

		Cal
$C^4HCl^3O^2, C^4H^6O^2$,	conservé intact depuis quatre ans.	+ 13,34
»	chauffé à 35°, refroidi lentement et dissous..................	+ 13,37
»	chauffé à 101°, coulé dans l'eau et dissous brusquement......	+ 13,35
»	chauffé à 108°...............	+ 13,36

La solution aqueuse d'alcoolate de chloral peut donc être regardée comme toujours identique à elle-même, quel que soit l'état antérieur de l'alcoolate isolé.

3. Ceci posé, j'ai obtenu la chaleur de formation du

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XII, p. 539.
([2]) *Id.*, t. XII, p. 543.

composé, à diverses températures et dans des conditions diverses, telles que les suivantes :

1° Alcoolate solide, conservé intact depuis quatre ans;

2° Alcoolate solide. chauffé récemment à une température inférieure à celle de sa fusion, en se gardant d'aucune surchauffe locale;

3° Alcoolate liquide, un peu au-dessus de sa fusion ;

4° Alcoolate liquide, vers son point d'ébullition ;

5° Alcoolate gazeux.

L'alcoolate solide ou liquide était pris sous un poids connu et chauffé dans un tube de verre, sa température donnée par un thermomètre sensible; on plaçait le corps liquide au-dessus du calorimètre et on perçait le tube, de façon à faire écouler immédiatement le liquide dans l'eau : on les recevait sur une feuille de platine suspendue au sein du calorimètre, afin d'éviter qu'il ne se solidifiât au fond de l'instrument; puis on l'y dissolvait à l'aide de l'écraseur.

Quant à l'alcoolate gazeux, il était condensé directement et dissous dans l'eau du calorimètre, de façon à céder sa chaleur totale à celle-ci, conformément à la marche suivie pour l'hydrate de chloral (ce Recueil, 5e série, t. XII, p. 547).

4. *Chaleur de formation de l'alcoolate de chloral solide, à* 14°. — D'une part, la dissolution de l'alcoolate de chloral dans vingt-cinq fois son poids d'eau à 14° donne lieu à un phénomène thermique sensiblement nul.

D'autre part, on trouve un effet thermique nul, en mélangeant, à équivalents égaux et sous la même dilution, des solutions aqueuses de chloral et d'alcool, faites séparément.

Ceci étant constaté, la chaleur de combinaison de l'alcool et du chloral pur, formant l'alcoolate, est précisément égale à la somme des quantités de chaleur dégagées

par la dissolution de ces deux corps, pris séparément, dans la même proportion d'eau : soit,

$C^4HCl^3O^2$ liq. + $C^4H^6O^2$ liq.
= $C^4HCl^3O^2, C^4H^6O^2$ cristall. dég. $+2,5+11,9=+14^{Cal},4$

Cette quantité surpasse notablement la chaleur de formation de l'hydrate de chloral à la même température : soit $+12^{Cal},1$.

5. Il résulte de là que l'alcool, mis en présence de l'hydrate de chloral en proportion équivalente, doit déplacer l'eau pour former de l'alcoolate de chloral, en dégageant $+2^{Cal},3$:

$$C^4HCl^3O^2, H^2O^2 + C^4H^6O^2 = C^4HCl^3O^2, C^4H^6O^2 + H^2O^2.$$

C'est, en effet, ce que Personne a observé : l'un des procédés de préparation de l'alcoolate étant fondé précisément sur la distillation de l'hydrate de chloral, mélangé avec l'alcool absolu ; réaction prévue par les principes thermochimiques, mais en opposition formelle avec les lois de Berthollet. En effet, d'une part, le corps le moins volatil, l'eau, est déplacé par le corps le plus volatil, l'alcool; et, d'autre part, c'est la combinaison la moins volatile (vers 115°), l'alcoolate, qui se forme et distille, tandis que l'hydrate, plus volatil (97°), se décompose. Cependant, la réaction exige un excès d'alcool pour devenir totale, en raison de la dissociation partielle de l'alcoolate.

6. Au contraire, en présence d'un grand excès d'eau et dans les conditions qui vont être décrites, la réaction peut être renversée, comme il arrive en général dans les dissociations. Il suffit de jeter des cristaux de l'alcoolate dans une grande masse d'eau pour les voir blanchir et devenir opaques, en se changeant dans l'hydrate, qui tombe au fond du vase.

C'est que l'alcoolate renferme, même à la température

ordinaire, ainsi qu'il sera dit tout à l'heure, quelque dose de chloral anhydre et d'alcool libres, constituant avec l'alcoolate lui-même un système en équilibre. En présence de l'eau, le chloral libre forme alors de l'hydrate solide, qui demeure mélangé à la masse cristalline; tandis que l'alcool se diffuse dans l'eau. L'alcool et le chloral étant ainsi éliminés, quoique par des voies différentes, l'alcoolate pur ne peut subsister intégralement : il régénère quelque dose de chloral anhydre et d'alcool, qui s'éliminent encore, et l'action se poursuit jusqu'à décomposition totale.

S'il en est ainsi, on doit observer un léger dégagement de chaleur vers 14° : en effet, la formation de l'hydrate solide (+ 12,1), jointe à la dissolution de l'alcool dans une grande quantité d'eau (+ 2,5), dégage en tout + $14^{Cal},6$; somme un peu supérieure aux 14,4 absorbées dans la décomposition de l'alcoolate. Cette prévision est vérifiée par l'expérience : le thermomètre calorimétrique s'élevant de quelques centièmes de degré, lorsqu'on projette 1 partie d'alcoolate dans 20 à 25 parties d'eau. Mais ce dégagement de chaleur est transitoire, et la dissolution ultérieure de l'hydrate, formé temporairement, ramène bientôt le thermomètre à son point de départ.

7. *Chaleur de formation de l'alcoolate de chloral liquide vers 50°, c'est-à-dire près du point de fusion.* — La température de fusion indiquée pour l'alcoolate de chloral serait 46°; en réalité, ce corps entre en fusion vers 42° et devient alors complètement liquide, à l'exception de quelques cristaux fins, constitués peut-être par un autre composé, lesquels flottent dans le liquide et disparaissent seulement à 46°. Pour connaître sa chaleur de formation dans l'état liquide, à 50° par exemple, j'ai mesuré la chaleur totale développée par le corps pris à cette température et dissous dans l'eau à 14°. Cette quantité, comparée avec la somme des quantités de chaleur abandonnée par le chloral et par l'alcool, pris

séparément entre 50° et 14°, puis dissous dans la même proportion d'eau froide, fournit la chaleur dégagée par l'alcool et le chloral combinés à 50° : car cette dernière est la différence entre les chaleurs mises en jeu dans les deux cycles qui partent, l'un des deux corps libres, l'autre des deux corps combinés, pour aboutir à l'état final identique.

Trois déterminations faites sur la dissolution de l'alcoolate de chloral pris à 50° ont donné en moyenne : $+7^{Cal},08$ dégagées. D'autre part, l'alcool et le chloral, d'après leurs chaleurs spécifiques, fournissent pour le même intervalle : $+2^{Cal},45$; en y ajoutant les dissolutions, on obtient $+16,85$. On a donc vers 50°

$$C^4HCl^3O^2 \text{ liq.} + C^4H^6O^2$$
$$= C^4HCl^3O^2, C^4H^6O^2 \text{ liq., dégage} : +16,85 - 7,08 = +9,77.$$

C'est une diminution d'un tiers sur la chaleur de combinaison à 14°.

8. *Chaleur de formation de l'alcoolate de chloral liquide à* 105°, *près du point d'ébullition.* — On a trouvé, tout calcul fait : + 8,5.

9. *Chaleurs spécifiques et chaleur de fusion de l'alcoolate de chloral.* — Les calculs précédents ont été établis d'après la quantité totale de chaleur abandonnée par l'alcoolate depuis l'état liquide jusqu'à l'état dissous, sans qu'il y eût lieu de se préoccuper de la constitution réelle du corps dans ces deux états. Il n'en est pas de même de la mesure des chaleurs spécifiques sous les états solide et liquide, et de celle de la chaleur de fusion. En effet, la définition de ces quantités suppose, d'une part, que l'état physique du corps, dans l'état solide, est toujours identique à lui-même; et, d'autre part, que le travail accompli pendant l'échauffement est purement physique, c'est-à-dire qu'il ne se produit aucune dissociation. Autrement le travail chimique de recombinaison, accompli pendant

le refroidissement, donnera lieu à une certaine dose de chaleur, qui s'ajoutera à la chaleur dégagée par les travaux d'ordre purement physique : cet effet se traduira par une chaleur spécifique apparente trop forte. En outre, celle-ci variera si la recombinaison n'est pas instantanée, ou les états physiques identiques. Or, c'est précisément ce qui arrive pour l'alcoolate de chloral.

Dans l'état liquide, la chaleur spécifique de ce corps entre 105° et 50° a été trouvée égale à 0,509 ; soit 98,5 pour la chaleur moléculaire; au lieu de 73 environ qui représente la somme de celles de l'alcool et du chloral : cet excès d'un tiers accuse la dissociation du système.

Dans l'état solide, entre 37° et 14°, j'ai obtenu, pour la chaleur spécifique apparente, les trois valeurs 0,498, 0,609 et 0,720; valeurs dont la discordance s'explique parce qu'elles comprennent à la fois une portion de la chaleur de fusion et une portion de la chaleur de dissociation. En effet, l'alcoolate éprouve dès 37° un ramollissement considérable; en même temps, quelque dose d'alcool commence à se séparer, de façon à déterminer la formation d'une portion liquide, ou plutôt dissout, lorsqu'on prolonge longtemps l'échauffement.

J'avais déjà observé des variations analogues dans la chaleur spécifique apparente de l'hydrate de chloral récemment solidifié ([1]); mais ces variations ne se produisaient pas lorsqu'on prenait soin de ne pas refondre l'hydrate avant la détermination : de telle façon qu'il n'y avait pas alors d'excès dû à la diversité des états physiques ou à la dissociation, la chaleur spécifique du corps solide anciennement préparé étant constante.

Il n'en est pas de même pour l'alcoolate; ce qui ne me permet d'en définir ni la chaleur spécifique solide, ni la chaleur de fusion. Cependant, pour donner une idée de

---

([1]) *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 283.



la grandeur de cette dernière, je dirai que, si l'on admet, par hypothèse, pour la chaleur spécifique vraie, le chiffre 0,244, déduit de la théorie de M. Kopp [1] sur les composés solides, la chaleur de fusion rapportée au poids moléculaire serait $+ 4^{Cal},65$, valeur assez voisine de celle de l'hydrate (+ 5,2).

10. *Chaleur de formation de l'alcoolate de chloral gazeux.* — J'ai essayé de mesurer cette quantité par la même méthode que j'ai déjà appliquée à l'hydrate de chloral; c'est-à-dire en condensant et en dissolvant dans l'eau du calorimètre la vapeur du composé. Cette méthode est indépendante de toute mesure de la chaleur spécifique de l'alcoolate et de toute hypothèse relative à la constitution de sa vapeur. Elle est irréprochable pour l'hydrate, parce que les deux composants, eau et chloral, réduits en vapeur et condensés dans l'eau, conservent leurs proportions relatives : ainsi que je l'ai démontré en mesurant la chaleur dégagée par la réaction de la potasse sur la dissolution finale. La même épreuve, appliquée à la vapeur d'alcoolate de chloral, montre que cette vapeur renferme au début un peu plus d'alcool que de chloral. Par exemple, un poids égal au poids moléculaire, traité par la potasse après condensation dans l'eau, a dégagé : $+ 12^{Cal},93$ et $+ 11^{Cal},77$, au lieu de $+ 13^{Cal},3$; dans deux essais successifs faits sur les produits successifs de la distillation fractionnée d'un même échantillon. Il résulte de ces chiffres que la première vapeur renfermait 3 centièmes de son poids d'alcool en excès sur les proportions de l'alcoolate; la seconde, 11 centièmes. En fait, le point d'ébullition de l'alcoolate n'est pas d'ailleurs très fixe : il varie de 115° à 117° et au delà.

Cependant, il est facile de tenir compte de ce petit excès d'alcool dans le calcul de la chaleur de vaporisation,

---

[1] Même ouvrage, t. I, p. 489.

en retranchant du chiffre observé la chaleur abandonnée par cet excès d'alcool, depuis 115° jusqu'à 16°, dissolution comprise, et en rapportant la chaleur qui reste au poids moléculaire ($193^{gr},5$) de l'alcoolate. J'ai trouvé ainsi, par deux expériences directes, la chaleur totale abandonnée réellement par une molécule d'alcoolate de chloral gazeux, depuis 115° jusqu'à 16°, le système final étant dissous, soit $+36^{Cal},0$ (1).

Or, l'alcool et le chloral séparés, depuis l'état gazeux à 115° jusqu'à l'état dissous et mélangés, à 16°, abandonnent $+37^{Cal},57$ (2). La différence, soit $+1^{Cal},6$, représente la chaleur dégagée par l'union de la vapeur d'alcool et de la vapeur de chloral, à 115°.

Il y a donc un dégagement de chaleur notable dans cette réunion, aussi bien que dans la réunion de la vapeur d'eau et de la vapeur de chloral; mais ce dégagement ne répond qu'à une combinaison incomplète, la vapeur résultante formant un système partiellement dissocié, d'après les observations précédentes.

11. Le Tableau suivant résume les chaleurs de formation de l'alcoolate et de l'hydrate de chloral, à diverses températures et sous différents états.

---

(1) La *chaleur de vaporisation* de l'alcoolate serait $+22,5$; sensiblement la même que celle de l'hydrate : $+21,9$.

(2) L'alcool (46^{gr}) abandonne entre 115° et 16°, depuis l'état gazeux et d'après les données directes de Regnault (114° — 21°) : $+12^{Cal},42$, sa dissolution dans l'eau à 16° (d'après mes mesures à 13°) : $+2,42$; en tout $+14^{Cal},84$.

Le chloral ($147^{gr},5$) abandonne entre 99° et 16°, depuis l'état gazeux jusqu'à l'état dissous à 16° (d'après mes mesures directes à 18°,5) : $+22,25$; il faut y joindre la chaleur cédée par le chloral gazeux de 115° à 99°, quantité que l'on peut évaluer à $+0^{Cal},48$, en admettant la chaleur spécifique du gaz égale à la somme de celle de l'oxyde de carbone et du chloroforme; cette quantité n'est d'ailleurs qu'une petite fraction de la somme totale, laquelle est égale à : $+22^{Cal},73$.

L'alcool et le chloral gazeux, pris à 115° et dissous séparément dans l'eau froide, puis mélangés dans cet état (ce qui ne dégage rien d'après l'expérience) développent en tout : $+14,84+22,73=+37^{Cal},57$.



	Alcoolate de chloral.	Hydrate de chloral.
Composé solide à 14°	+14,4	+12,2
Composé liquide vers 50°, près du point de fusion	+ 9,8	+ 7,3
Composé liquide près du point d'ébullition	+ 9,0	+ 6,2
Composé et composants gazeux (pression $0^m,76$)	+ 1,6	+ 2,0

SUR UN NOUVEL APPAREIL POUR LA DÉTERMINATION DES CHALEURS SPECIFIQUES;

Par M. W. LOUGUININE.

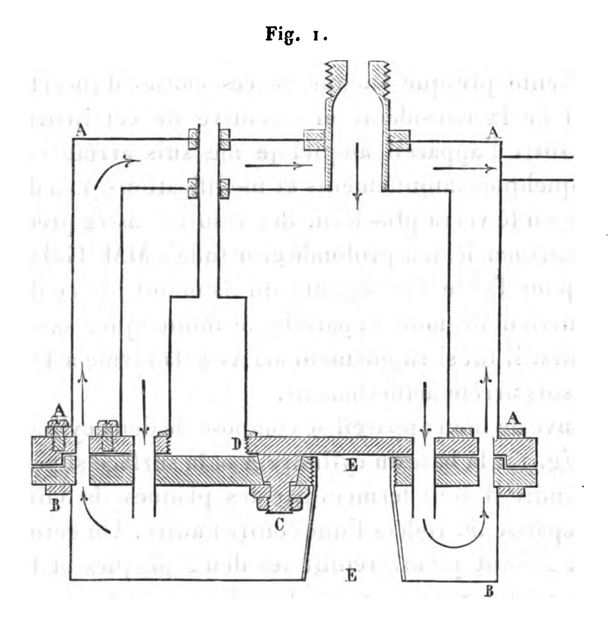
Dans la détermination des chaleurs spécifiques il entre deux éléments également importants desquels dépend la précision de l'expérience. Il s'agit de connaître exactement la température du corps étudié au moment où il tombe dans le calorimètre à eau ou à glace; il s'agit également d'établir ce dernier de manière à pouvoir mesurer avec une grande précision la chaleur cédée par le corps. Le calorimètre à glace de Bunsen ainsi que ses modifications ont été construits dans le but d'arriver à une plus grande précision sous ce dernier rapport. Les perfectionnements des temps derniers ont surtout porté de ce côté. Ayant à exécuter quelques déterminations de chaleurs spécifiques, je me suis servi d'abord du grand appareil Regnault qui, quoique très parfait, n'en présente pas moins quelques inconvénients. L'échauffement du corps dans l'étuve exige un temps fort long, près de trois heures; la chute de la corbeille contenant la substance à étudier n'est pas automatique, vu la grande

hauteur dont elle a lieu; l'expérimentateur tenant le fil qui supporte la corbeille, tout dépend de l'habileté de ce dernier et il est très difficile d'arriver à ce que les chutes de la corbeille jusqu'au calorimètre soient effectuées dans des temps égaux, condition indispensable pour que les expériences donnent des résultats concordants. En un mot, on ne connaît pas avec précision la vraie température du corps au moment où il plonge dans le calorimètre. Ces inconvénients m'ont porté à étudier l'étuve Neumann qui ne présente presque aucune de ces causes d'incertitude, et c'est de la considération attentive de cet instrument qu'est sorti l'appareil auquel je me suis arrêté et qui, après quelques tâtonnements et modifications, m'a donné, comme on le verra plus loin, des résultats assez précis. Je dois exprimer ici ma profonde gratitude à MM. Golaz père et fils pour l'aide intelligente qu'ils m'ont prêtée dans la construction de mon appareil; je doute que, sans leur concours, il fût si rapidement arrivé à la forme à laquelle je me suis arrêté actuellement.

L'étuve de mon appareil se compose de deux cylindres A et B (*fig.* 1); la base du cylindre A et la surface supérieure du cylindre B sont fermées par des plaques de laiton de 8^{mm} d'épaisseur, rodées l'une contre l'autre. Un écrou central C, faisant pivot, réunit les deux plaques et fait du cylindre B un prolongement du cylindre A. Excentriquement à ce pivot, la plaque du cylindre A est percée par une ouverture circulaire aux parois de laquelle est soudée la chambre D destinée à recevoir le corps à échauffer qui repose sur la plaque inférieure; un canal vertical sert de prolongement à cette chambre et reçoit la tige du thermomètre de l'étuve. La plaque du cylindre B est également percée par une ouverture circulaire symétrique par rapport à la chambre D; cette ouverture termine un canal E légèrement évasé par le bas, qui traverse le cylindre inférieur.

Le cylindre A est porté par deux tourillons posés sur les montants latéraux F (*fig.* 2 d'ensemble); le cylindre B est mobile autour du point central C; on peut, en lui imprimant un mouvement de rotation, amener l'ouverture de la plaque inférieure et le canal E en face de la chambre D et produire ainsi la chute du corps échauffé qui se trouve placé dans cette dernière : le corps tombe dans le

Fig. 1.



calorimètre qui se trouve en ce moment sous l'appareil. La vapeur qui sert à l'échauffement de l'étuve est produite dans la chaudière E (*fig.* 2 d'ensemble); le tube J l'amène dans la partie supérieure du cylindre A d'où elle passe dans le cylindre inférieur B; elle remonte par les parois latérales qui garantissent l'étuve contre le refroidissement, et finalement le tube G ramène cette vapeur au réfrigérant qui surmonte la chaudière E. Une partie de la vapeur se condense dans le cylindre inférieur B; un tube ramène l'eau ainsi formée dans la chaudière E.

Pour plus de précaution contre le refroidissement de l'extérieur, l'étuve est entourée de tous côtés d'une enveloppe de feutre et est cousue dans du cuir; les rebords des plaques rodées sont recouverts d'une ceinture de feutre également cousue dans du cuir.

Enfin l'ouverture inférieure du canal E est fermée durant l'expérience par un bouchon de liége appliqué contre la base du cylindre B et soutenu par en bas à l'aide d'un ressort en spirale, comme on le voit dans la figure d'ensemble. Cette fermeture a pour but d'éviter le refroidissement des plaques rodées, par l'air qui pénètre dans le canal E. Je la trouve utile, quoique le refroidissement ne puisse dans aucun cas porter sur la plaque inférieure sur laquelle repose le corps à échauffer, mais seulement sur un endroit de la plaque supérieure dans laquelle est découpée la chambre D.

L'étuve est portée, comme il a été dit plus haut, par deux supports latéraux fixés sur une table de chêne. Des pièces spéciales supportent la chaudière. Deux écrans K et L garantissent le calorimètre contre l'influence de l'étuve et de la chaudière; ces écrans sont formés de cadres de bois sur les deux côtés desquels sont collées des feuilles de carton. Au milieu de la table est disposé longitudinalement un rail en bois recouvert d'une bande de laiton, sur lequel se meut le calorimètre. Ce dernier M a une capacité de 120^{cc}; il est muni d'un agitateur et d'un bec N destiné à recevoir le thermomètre placé dans une position inclinée. Le calorimètre est isolé au milieu d'une enceinte également en laiton portée par le chariot O, qui peut glisser sur le rail de la planche. Le chariot porte un support destiné à soutenir le thermomètre. Dans le fond du calorimètre on soude un fil de laiton (*fig.* 3) destiné à faire que le corps tombant dans le calorimètre reste dans une position centrale. On opère à l'aide de cet appareil de la manière suivante : on tâche de donner aux corps à

étudier une forme se rapprochant de la sphère; il faut, dans tous les cas, éviter qu'ils aient une forme anguleuse : ceci est nécessaire pour se préserver des pertes d'eau du calorimètre au moment où le corps s'y plonge. S'il s'agit d'un métal ou d'un autre corps solide, facile à travailler, je lui fais donner la forme d'une balle sphérique; s'il s'agit d'une poudre ou d'un corps incapable de prendre la forme voulue, d'un corps cristallin, par exemple, etc., je me sers d'une sphère creuse en laiton très peu épaisse de paroi et composée de deux moitiés qui se vissent l'une sur l'autre, comme l'indique la *fig.* 4. La chaleur spécifique de cette enveloppe est déterminée à l'avance avec beaucoup de soin, son poids est connu; on la remplit de la matière à étudier, dont on détermine le poids, et on opère comme avec la sphère massive, à cette différence près que l'expérience dure plus longtemps.

A froid l'adhérence des deux plaques rodées des cylindres A et B est si grande, qu'il est difficile de faire tourner le cylindre B autour du point C; pour y arriver facilement on chauffe la chaudière, et ce n'est que quand la circulation de la vapeur est établie qu'on peut faire tourner facilement le cylindre B à l'aide d'une manivelle de manière à amener le canal E en face de la chambre D; on introduit alors le corps à étudier (sous forme sphérique) dans la chambre D, que l'on referme en retournant le cylindre B; on fixe le thermomètre dans le canal de l'étuve et on attend que le corps à étudier prenne la température de la vapeur d'eau. On verse dans le calorimètre à peu près 100^{cc} d'eau, on met en place le thermomètre du calorimètre ainsi que les deux écrans préservateurs K et L. Au bout d'une heure pour les métaux, d'une heure et demie pour les sphères contenant la matière à étudier à l'état de grains, on peut être sûr que la substance a pris la température de la vapeur d'eau. On commence l'expérience par l'observation du thermomètre de l'étuve ainsi

que du thermomètre qui sert à déterminer la température du milieu de la tige qui ressort de l'étuve, dont on note la longueur, de manière à avoir tous les éléments nécessaires pour faire la correction pour la partie de la tige du ther-

Fig. 2. Fig. 3.

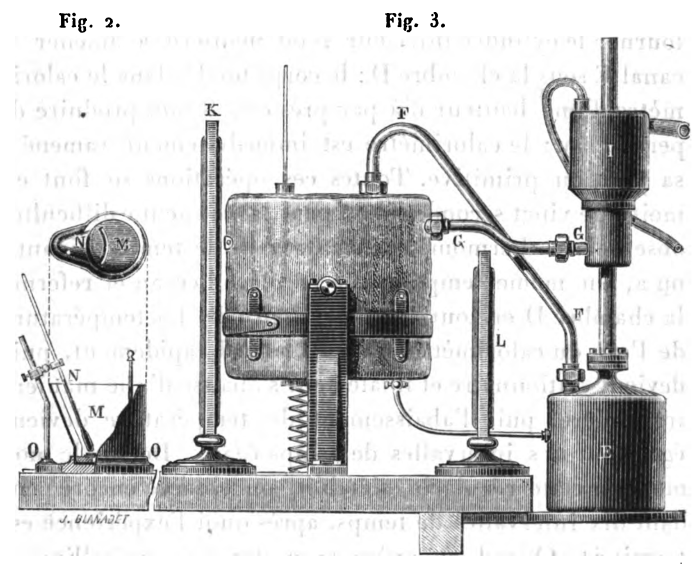
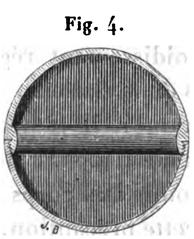


Fig. 4.



momètre qui sort de l'étuve. On observe également le baromètre ainsi que son thermomètre; ceci fait, on agite l'eau du calorimètre et on commence les observations du thermomètre qui y plonge. Ces observations se font toutes les trente secondes, à l'aide d'une lunette fixée sur un support spécial qui permet d'incliner la lunette de ma-

nière à pouvoir suivre facilement la marche du thermomètre, qui, comme je l'ai dit plus haut, a une position inclinée. Au dixième intervalle de temps, on enlève l'écran, ainsi que le bouchon obturateur du canal E; on avance en même temps le calorimètre sous l'étuve, on fait tourner le cylindre inférieur B de manière à amener le canal E sous la chambre D : le corps tombe dans le calorimètre d'une hauteur d'à peu près $0^m,08$ sans produire de perte d'eau; le calorimètre est immédiatement ramené à sa position primitive. Toutes ces opérations se font en moins de vingt secondes et on peut, sans aucune difficulté, observer le thermomètre à l'intervalle de temps suivant; on a, en même temps, remis en place l'écran et refermé la chambre D en tournant le cylindre B. La température de l'eau du calorimètre monte d'abord rapidement, puis devient stationnaire et finalement s'abaisse d'une manière irrégulière, puis l'abaissement de température devient égal pour des intervalles de temps égaux. Depuis le moment où cette régularité s'établit, on observe encore pendant dix intervalles de temps, après quoi l'expérience est terminée. Quand on opère avec des corps métalliques, c'est à peine si deux intervalles de temps sont nécessaires pour obtenir le refroidissement régulier; pour les corps mauvais conducteurs de la chaleur, par exemple l'ébonite qui a été étudiée par moi, il faut pour y arriver cinq et même dix intervalles de temps. Comme il a été dit plus haut, j'ai toujours donné aux corps que j'étudie la forme sphérique; grâce à cette précaution, il n'y a pas de perte d'eau du calorimètre lors de la chute du corps. Les expériences faites à blanc m'ont démontré que l'échauffement du calorimètre par l'effet de l'étuve est inappréciable au moins pour un thermomètre dont le degré est divisé en 20 parties et dont on observe encore le $\frac{1}{200}$ de degré. Je me suis convaincu également par expérience que la température est absolument égale à différentes hauteurs de la

chambre D. La température donnée par le thermomètre plongeant dans la chambre D est approximativement celle qui correspond à l'ébullition de l'eau sous la pression barométrique qu'on observe au moment de l'expérience à 0°,05 près. Dans cette comparaison, c'est la température de l'étuve qui a été toujours un peu supérieure ; elle a été calculée, pour la partie de la tige qui ressort de l'étuve, d'après la formule 0,000135 à $(T_1 - T)$. Je n'observais ordinairement que le baromètre; je calculais d'après lui la température d'ébullition de l'eau et admettais que cette température était celle de la chambre D et du corps étudié.

Comme l'abaissement de température du corps plongeant dans le calorimètre était à peu près de 80°, l'erreur provenant de cette cause ne dépassait pas $\frac{1}{1600}$. Je crois devoir attribuer à une imperfection de la formule de correction pour la partie de la tige ressortant de l'étuve le fait que la température indiquée par le thermomètre plongeant dans la chambre D a toujours été trouvée un peu supérieure à celle indiquée pour la vapeur d'eau à la pression barométrique de l'expérience. Dans toutes ces expériences, je n'ai jamais observé de pertes de vapeur entre les plaques rodées des cylindres A et B.

J'ai déterminé, à l'aide de mon appareil, les chaleurs spécifiques de plusieurs substances déjà étudiées par M. Regnault, de manière à pouvoir juger de la précision des résultats auxquels j'arrivais; j'ai étudié également celles d'alliages, du bronze d'aluminium, du laiton et d'un corps mauvais conducteur de la chaleur, l'ébonite, ainsi que d'un corps en grain renfermé dans la sphère creuse.

(*a*) *Chaleur spécifique de Ag chimiquement pur.*

(1)	0,05741	moyenne = 0,05722.
(2)	0,05692	
(3)	0,05734	

Pour comparer la concordance des résultats obtenus, je citerai les expériences que M. Regnault a faites sur le même corps.

(1)	0,05739	
(2)	0,05691	
(3)	0,05685	moyenne = 0,05701.
(4)	0,05679	
(5)	0,05712	

Comme on le voit, la différence entre les déterminations isolées est moindre dans mes expériences que dans celles de M. Regnault, ce qui s'explique par la chute automatique du corps échauffé, qui se fait toujours dans le même intervalle de temps. Les moyennes sont à peu près les mêmes.

(*b*) *Chaleur spécifique de l'aluminium.*

L'analyse a donné pour l'échantillon étudié, en centièmes :

Al.....	99,01
Fe.....	0,96
	99,97

(1)	0,21815	
(2)	0,21871	moyenne = 0,218107.
(3)	0,21746	

Les échantillons étudiés par M. Regnault ont été moins purs que celui dont je disposais, et c'est à l'aide d'un calcul qu'il est arrivé à donner pour la chaleur spécifique de l'aluminium un nombre très voisin de celui tiré de mes expériences.

J'ai étudié dans un but d'application la chaleur spécifique d'un bronze d'aluminium pour lequel l'analyse m'a donné :

	Al pour 100.	
(1)	11,29	moyenne = 11,31
(2)	11,32	

Le reste n'était que du Cu.

	Chaleur spécifique.	
(1)	0,10423	
(2)	0,10420	moyenne = 0,10432,
(3)	0,10453	

nombre un peu inférieur à celui qu'exige la loi donnée par M. Regnault pour la chaleur spécifique des alliages (moyenne des chaleurs spécifiques des composants). Ce nombre devrait être = 0,1089.

Des différences de cet ordre se retrouvent du reste dans l'étude de la chaleur spécifique des alliages.

Comme substances peu conductrices de la chaleur, j'ai déterminé la chaleur spécifique de l'ébonite fournie par les manufactures de Saint-Pétersbourg. Les expériences m'ont donné :

(1)	0,40007	moyenne = 0,39858.
(2)	0,39708	

La chaleur spécifique du laiton composant la sphère creuse a été trouvée :

(1)	0,09371	moyenne = 0,09374.
(2)	0,09377	

La chaleur spécifique de Pb Cl^2 fondu, remplissant cette sphère sous forme de grains, à peu près du volume d'un grain de millet, a été déterminée une seule fois et trouvée 0,06512 au lieu de 0,06641, nombre donné par M. Regnault. Ici encore la différence est minime et ne porte que sur la troisième décimale ; elle pouvait provenir peut-être de ce que le chlorure de plomb a été humecté, lors de mon expérience, par un peu d'eau qui pénétrait dans la sphère. Les précautions que je compte prendre prochainement empêcheront cette cause d'erreur de se produire. Comme

on le voit par ces exemples pris sur différents types de substances, l'appareil que je propose donne des résultats assez précis, se rapprochant beaucoup de ceux obtenus par M. Regnault.

Je compte sous peu entreprendre avec cet appareil une série d'observations à des températures supérieures à 100°, en employant la vapeur d'aniline d'abord, celle de toluidine ensuite.

CONFÉRENCES SUR LES COMÈTES (¹);

PAR M. WILLIAM HUGGINS.

Traduction de M. CHARLES BAYE.

Les comètes, ces étoiles flamboyantes, ont été relativement nombreuses, l'année passée. Il n'y en a pas moins de sept qui ont traversé le ciel à portée de nos yeux ou de nos télescopes.

On croyait autrefois que ces astres amenaient avec eux toutes sortes de malheurs. Du Bartas disait dans *La première semaine :*

.... Un astre estincelant
Menace en autre part d'un crin presque sanglant
De gresle les bouviers, les pasteurs de pillage,
Les citoyens d'esmeute et les nochers d'orage.

Les sept comètes de l'année dernière venaient-elles jouer quelque rôle néfaste, répandre sur le monde quelque maligne influence? En vérité, certains événements contemporains sembleraient le prouver, mais les comètes ne nous effrayent plus; néanmoins elles sont encore fort mystérieuses à quelques égards. Quand nous essayons d'expliquer

(¹) Institution Royale de la Grande-Bretagne. Réunion hebdomadaire du soir.

par la stricte application des lois de la Physique les merveilleux phénomènes qu'elles présentent, nous nous heurtons à des difficultés prodigieuses et nous nous demandons si les cieux recèlent encore quelque grand mystère. Sans mentionner les nombreuses et absurdes théories que l'on entend exposer de tous côtés quand une grande comète apparaît, les applications fournies par les maîtres de la Science eux-mêmes sur la nature des comètes sont différentes et contradictoires; et, jusqu'à ces dernières années, c'était en vain qu'ils avaient exercé leur sagacité sur cette énigme.

Depuis lors, par deux procédés différents, par l'emploi du spectroscope et par l'investigation mathématique appliquée aux apparitions périodiques d'étoiles filantes, nous avons beaucoup appris sur la nature des comètes ; toutefois, il reste encore un grand nombre de questions auxquelles nous ne pouvons répondre que par des conjectures.

J'insisterai principalement sur les nouvelles connaissances que ces deux méthodes de recherches nous ont acquises; j'essayerai de distinguer, aussi clairement qu'il me sera possible, les notions certaines et les hypothèses.

Il est nécessaire de commencer par étudier avec soin les phénomènes à expliquer, c'est-à-dire les principaux et variables aspects que les comètes présentent en s'approchant du Soleil et pendant qu'elles sont visibles pour nous.

Je n'ai pas à insister ici sur le côté purement astronomique du sujet que je dois traiter. Il suffira de dire, en deux mots, que quelques comètes sont devenues des membres permanents du système solaire, tandis que d'autres probablement ne nous visitent qu'une fois et disparaissent sans retour. La courbe décrite par une comète est, selon la vitesse de cet astre, une hyperbole, une parabole ou une ellipse. Dans ce dernier cas seulement elle deviendra un membre permanent de notre système. Si la vitesse dépasse 26 milles par seconde quand l'éloignement de la comète par rapport

au Soleil est égal à la distance entre le Soleil et la Terre, alors la comète s'en ira dans l'espace pour ne jamais revenir. Si la comète se meut moins vite, elle reviendra sur ses traces, pour ainsi dire, et nous visitera périodiquement avec des excursions plus ou moins longues. Beaucoup de comètes ont une vitesse telle qu'il n'est guère possible de dire, d'après les observations de leur orbite, dans la petite partie où cette orbite est voisine du Soleil, si ces astres décrivent une ellipse ou une parabole, si elles reviendront ou ne reviendront pas. Ainsi la plus brillante des comètes de l'année dernière se trouvait dans ce cas douteux. Beaucoup de comètes, surtout des petites, sont certainement périodiques, et l'on a vu plusieurs comètes réapparaître plusieurs fois juste à l'époque calculée.

Nous ne pouvons étudier la vie de la comète que pendant un laps de temps excessivement court relativement à la vie ordinaire de cet astre vagabond. Pendant cette période, où la comète se rapproche plus ou moins du Soleil, son existence monotone est profondément troublée; l'apparition subit des changements rapides, merveilleux, parfois stupéfiants.

Les apparences que les comètes nous offrent sous l'influence du Soleil diffèrent beaucoup les unes des autres, depuis une nébulosité presque invisible jusqu'à une brillante comète du grand type. Dans presque toutes ces formes on peut voir trois parties essentielles.

1. *Le noyau.* — On trouve, à l'aide du télescope, dans la tête de la plupart des comètes, un petit point d'apparence insignifiante. Ce petit point est le noyau même de la comète. C'est la seule partie qui obéisse rigoureusement aux lois de la gravitation, qui se meuve strictement suivant l'orbite. Si nous pouvions voir une grande comète au moment où, dans ses lointains voyages, elle a dépouillé la robe brillante dont elle était parée au périhélie, elle nous

apparaîtrait comme un objet très simple; elle serait à peu près réduite au noyau. Cette partie de la comète est la seule qui puisse être considérée comme un corps solide, ayant un poids appréciable. Un grand nombre des comètes télescopiques sont des masses extrêmement petites, y compris le noyau; si petites qu'elles sont incapables de faire dévier des corps aussi petits que les satellites de Jupiter. Quant aux grandes comètes, il y en a quelques-unes dont le noyau peut avoir quelques centaines de milles de diamètre et consister en matière solide. Inutile de dire que la collision d'un noyau cométaire de cet ordre avec la Terre serait fort dangereuse.

1. *La chevelure.* — Celle-ci nous apparaît ordinairement comme un brouillard lumineux entourant le noyau et s'affaiblissant de plus en plus au fur et à mesure qu'il s'en éloigue. L'ensemble du noyau et de la chevelure constitue la tête de la comète.

3. *La queue.* — La queue, dans une direction opposée à celle du Soleil, peut être considérée comme un prolongement du brouillard lumineux qui forme la chevelure. Quelquefois cet appendice ne s'étend presque pas au delà de la chevelure, et c'est à peine si on peut le distinguer; quelquefois il s'étend à travers les cieux, et il a des millions de milles de longueur. La queue peut être simple ou composée de plusieurs branches.

Il nous faut maintenant étudier les apparences cométaires, telles qu'on peut les voir en dirigeant un grand télescope sur une comète brillante. J'ai choisi à cet effet la grande comète de 1858 en montrant une série de vues de cette comète, prises à des intervalles de quelques jours. La première série montre la croissance, la position et les formes de la queue considérée dans son ensemble. Le second groupe représente avec plus de détails la structure et les changements de forme de la tête de la comète, tels qu'on les voit dans un grand télescope. Ces

vues naturellement ont été dessinées d'après des esquisses faites au télescope. L'année dernière, on a essayé plusieurs fois de photographier la comète qui a fait son apparition au mois de juin. M. Janssen a eu l'obligeance de m'envoyer un positif pris d'après l'original négatif. Cet habile observateur a sacrifié exprès les détails de la tête de la comète, pour obtenir la structure et la forme de la queue en exposant la plaque pendant trente minutes. M. Janssen a fait un dessin de la comète, d'après plusieurs négatifs analogues, qu'il a comparés attentivement. M. Common, à Ealing, avec un excellent réflecteur de 3 pieds, de sa construction, a, lui aussi, photographié la comète, mais son but, différent de celui de M. Janssen, était d'obtenir la forme du noyau. A cet effet, il ne faisait pas durer l'exposition plus de dix minutes, laps de temps beaucoup trop court pour la reproduction de la queue. La comète a été photographiée aussi par le Dr Draper, de New-York. Quant à mon travail personnel, il s'est borné au spectre de la comète.

Le spectroscope nous a renseigné sur deux questions importantes:

1° Les comètes ne brillent-elles que par réflexion de la lumière solaire, ou émettent-elles une lumière qui leur soit propre?

2° De quoi sont composées les comètes.

La première application heureuse du spectroscope à une comète fut faite en 1864. Donati découvrit trois bandes claires dans le spectre de la comète. En 1866, je réussis à distinguer deux espèces de lumière provenant d'une comète télescopique. L'une, qui était probablement de la lumière solaire, donnait un spectre continu; l'autre, un spectre de trois bandes claires, semblables à celles qui avaient été vues par Donati. Mais en 1868 un grand progrès fut accompli. Ayant remarqué que les mesures des bandes de la comète *b* de cette année concordaient avec les mesures que

j'avais prises précédemment sur le spectre de certains composés du carbone, j'eus l'idée de comparer directement le spectre de l'étincelle d'induction dans le gaz oléfiant avec le spectre de la comète. C'est ce que je fis avec mon ami, le Dr W. Allen Millen.

Le résultat de cette comparaison directe ([1]) ne laisse plus douter de l'identité de composition chimique de la substance cométaire et du gaz que nous employons. Le carbone, sous quelque forme, dans quelque état de combinaison que ce fût, faisait partie de la substance cométaire. Depuis cette époque, une vingtaine de comètes ont été examinées par différents observateurs. Les trois bandes de leurs spectres coïncident en général, sauf de petites divergences, avec les bandes observées dans le spectre de la flamme des hydrocarbures. Il est donc absolument certain que la lumière spéciale aux comètes est réellement due à une matière contenant du carbone en combinaison avec de l'hydrogène.

J'avais pensé d'abord, pour certaines raisons, que ce spectre était celui du carbone lui-même; cette opinion n'a pas encore été abandonnée par tous les physiciens. D'après des recherches faites depuis par différents expérimentateurs, il me paraît fort probable que le carbone, dans les comètes, est combiné avec l'hydrogène ([2]).

L'année dernière un autre progrès a été fait. Pour la première fois depuis que le spectroscope est entre les mains des astronomes, l'arrivée d'une grande comète a

---

([1]) On peut voir, avec un spectroscope de poche, dans la flamme bleue de la base d'une bougie ou dans la flamme d'un brûleur de Bunsen, ces groupes dus aux hydrocarbures.

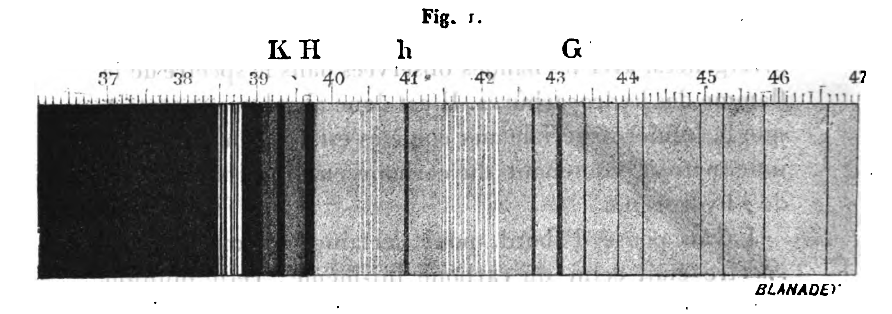
([2]) Parmi de nombreux Mémoires, je citerai celui du Dr Hasselberg : *Ueber die Spectra der Cometen* (Sur les spectres des Comètes), dans les *Mémoires de l'Académie des Sciences de Saint-Pétersbourg*, 7e série, t. XXVIII, n° 2; ainsi que des Mémoires par les professeurs Liveing et Dewar, et par M. Lockyer, dans les derniers Volumes des *Proceedings of the Royal Society*.



permis d'étendre ce mode de recherches à la partie la plus réfrangible du spectre. En faisant usage des appareils que j'avais employé pour photographier les spectres des étoiles et en recourant aux mêmes dispositions ([1]), je suis parvenu à photographier le spectre de la tête de la comète *b*.

Voici une reproduction de ce spectre (*fig.* 1). C'est un spectre continu, que l'on peut suivre depuis les environs de G jusqu'au delà de K et dans lequel on distingue nettement plusieurs des raies de Fraunhofer : G, h, H, K et beaucoup d'autres. La présence de ces lignes était convaincante et prouvait d'une manière certaine que ce

Fig. 1.



spectre était dû réellement à de la lumière solaire réfléchie ([2]).

Il y avait aussi un second spectre. Celui-ci était formé surtout des deux groupes de raies *claires*, dues évidemment à la lumière qui se résout, dans la région visible, en trois raies brillantes.

Je regardai ces deux groupes avec un intérêt intense, car ces hiéroglyphes me cachaient certainement quelques informations nouvelles. Des mesures de leur position dans

---

([1]) *Transactions of the Royal Society*, 1880, 2e partie, p. 671; *Proceedings of the Royal Institution*, t. IX, 3e Partie, p. 285.

([2]) *Voir* les Observations du spectre visible de cette comète par le professeur Young, astronome royal, par le professeur Wright, par le Dr Von Konkoly, par le Dr Hasselberg et d'autres.

le spectre, prises avec le microscope, me révélèrent que ces groupes étaient indubitablement les mêmes que ceux présentés par certains composés du carbone. Les professeurs Liveing et Dewar ont montré récemment que ces groupes indiquent un composé *azoté* du carbone : le cyanogène. D'après cette démonstration, la matière de la comète doit contenir, indépendamment du carbone, un autre élément : l'*azote*.

Quelques jours après que j'eus pris ma photographie, le Dr Draper réussit à obtenir également une photographie du spectre de la comète. Cette épreuve paraît semblable à la mienne, en ce qui concerne les raies brillantes, mais elle ne donne pas les raies de Fraunhofer.

Vers l'époque de ces observations sur la comète, le professeur Dewar réussit à confirmer ses résultats par le renversement des groupes, en employant soit du cyanure de titane, soit de l'azoture de bore.

Les positions et les caractères de ces bandes, comme des bandes du spectre visible, ne permettent pas d'en douter : le carbone, l'hydrogène, l'azote se trouvent dans la substance de la comète ; il est probable que l'oxygène en fait partie également. La composition chimique de toutes les comètes (une vingtaine) qui ont été observées jusqu'à présent paraît essentiellement la même. Il est vrai qu'on rencontre souvent certaines modifications secondaires ; elles prouvent que les conditions prédominant dans différentes comètes ne sont pas rigoureusement uniformes ; chaque comète même se trouve chaque jour dans un état différent.

La température, l'état de ténuité, la quantité plus ou moins grande de matière gazeuse émise par le noyau doivent être soumis à des variations continuelles. Actuellement il paraît probable que le spectre de l'hydrocarbure est compliqué de traces du spectre des composés oxygénés du carbone. Ces variations et les autres possibles se révèlent

à nous dans le spectre : l'ordre de réfrangibilité, la proportion de clarté dans les groupes composés entre eux, la position du maximum de réfrangibilité dans l'ensemble, la réfraction de la pénombre des bandes, la visibilité des raies claires, la possibilité de distinguer le groupe violet sont soumis à des variations constantes. Dans le spectre de la plus grande des comètes de l'année dernière, une bande, située entre C et D (c'était la moins réfrangible) changeait de visibilité (¹).

Nous allons maintenant puiser à une toute autre source de renseignements touchant la nature des comètes.

Quand, par une belle nuit, nous regardons le ciel, nous ne tardons pas à voir apparaître les « étoiles filantes ». Ordinairement elles sont petites et surgissent indifféremment de tous côtés; mais, par certaines nuits, elles se montrent en grand nombreet sont assez brillantes pour offrir un spectacle magnifique. Dans ces occasions on constate un fait remarquable. Ces météores semblent partir tous d'un même point, qu'on appelle le *point radiant*. Avec un peu de réflexion, on s'aperçoit que cette apparence est un effet de perspective, et que ce point n'est autre que le point de fuite des courbes parallèles décrites par les météores, énorme essaim rencontré par la Terre. La direction de cet essaim par rapport à la Terre n'est pas difficile à trouver. D'après les recherches d'Olbers, de H.-A. Newton et d'Adams, les étoiles filantes, qui forment comme une pluie de feu au mois de novembre, constituent en réalité un essaim planétaire tournant autour du Soleil en trente-trois ans et trois mois. Schiaparelli, Le Verrier et Oppolzer sont arrivés, par des recherches ultérieures, à cette

(¹) Pour ces raisons, les mesures de ces bandes doivent être considérées comme n'étant applicables qu'à telle ou telle comète, et ce au moment de l'observation; elles ne sont pas nécessairement applicables à d'autres comètes.



étonnante constatation : l'orbite des météores de novembre est réellement identique avec celle d'une comète découverte par Tempe en 1865. Schiaparelli a montré, en outre, qu'un groupe d'étoiles filantes, apparaissant en août, a une orbite identique à celle de la troisième comète de 1862. Nous sommes ainsi amenés à reconnaître l'étroite connexion physique et l'unité d'origine, sinon l'identité de nature des comètes et de ces météores. Quelquefois des masses célestes, appartenant au même ordre de corps et présentant une composition chimique analogue, arrivent jusqu'à nous. Les météorites que nous connaissons et les comètes sont probablement formées d'une même matière. M. le professeur Newton a eu l'obligeance de m'envoyer les deux petites météorites qui sont tombées à Estherville ; la matière qui les compose est probablement la même que celle des comètes. Une question se pose : les révélations du spectroscope à l'égard des comètes sont-elles en harmonie avec ce que nous savons sur la nature chimique de ces épaves célestes ?

Les météorites peuvent être rangées en une longue série. A l'une des extrémités de cette série se trouverait le fer allié au nickel ; à l'autre on aurait les substances de nature pierreuse, notamment les silicates. On a trouvé dans les météorites plus de vingt des corps élémentaires que le spectroscope a décelés dans les comètes. Il se peut cependant que l'action du Soleil sur les comètes n'ait pas pour effet de décomposer la matière de ces dernières, mais de mettre en liberté des gaz occlus dans la matière météorique qui constitue le noyau de la comète. Si la matière météorique était décomposée, le spectre serait plus compliqué.

En 1867, le professeur Odling, parlant des recherches de Graham, a éclairé cette chambre avec le gaz qu'une météorite avait apporté des espaces célestes. Cette météorite, du type fer, contenait à peu près trois fois son volume de gaz, dont 85 pour 100 étaient de l'hydrogène,

5 pour 100 de l'oxyde de carbone, et 10 pour 100 de l'azote. Depuis cette époque, le professeur A.-W. Wright a expérimenté avec une météorite du type pierreux, contenant cependant beaucoup de très petits grains de fer métallique et de sulfure de fer dispersés dans la masse. Les gaz qui en sortirent occupèrent un volume égal à deux fois et demie celui de la météorite tout entière ou à vingt fois celui du fer dispersé dans sa masse. C'étaient les mêmes gaz, mais en proportions différentes ; l'oxyde de carbone y était en quantité relativement plus grande ; à basse température il se dégageait surtout de l'acide carbonique (1). Eh bien, les gaz de ces météorites, dans des conditions convenables, donneraient un spectre analogue à celui des comètes.

Il y a quelques années, j'ai examiné, en collaboration avec mon ami le professeur Maskelyne, les spectres de certaines météorites, et j'ai obtenu, dans plusieurs cas, un spectre semblable à celui des comètes. Quelques météorites, comme celle de Bokkveldt, contiennent une grande proportion d'hydrocarbure.

Le professeur Vogel a récemment expérimenté dans le même sens. Le gaz des météorites qu'il a étudiées donne un spectre d'hydrocarbure mélangé au spectre de l'oxyde de carbone. Dans certaines conditions, le spectre de l'hydrocarbure prédomine et devient presque exactement semblable à celui de la comète *b* de 1881 (2). Nous nous trouvons dans une situation défavorable à l'étude de ces spectres, car nous ne pouvons avoir les météorites telles qu'elles se trouvent dans les espaces célestes ; elles ont subi, en traversant l'atmosphère, une combustion superficielle.

Le cyanogène se trouve-t-il tout formé et à l'état de liberté ou de combinaison dans la comète ? S'y forme-

(1) *American Journal of Science and Arts*, t. X, juillet 1875.

(2) *Publicationen des Astrophysikalischen Observatoriums*, t. II, p. 182. Depuis que cette Conférence a été faite, le Dr Flight a présenté à la

t-il, à certain moment, par réaction mutuelle des matières carbonées et des matières azotées? Les expériences faites jusqu'à présent ne permettent guère de répondre à ces questions. Avec la seconde hypothèse, il faudrait admettre une haute température, ce qui serait en faveur de l'opinion attribuant à la lumière de la comète une origine électrique. Le professeur A. Herschel et le Dr Von Konkoly ont montré que les spectres des météores périodiques sont différents pour différents groupes. Le capitaine Abner pense avoir démontré la présence d'hydrocarbures dans l'atmosphère du Soleil.

Nous voici arrivés à l'extrême limite de nos connaissances solides sur les comètes. Nous voici au seuil de la région enchantée des spéculations. Sans être trop aventureux, nous pouvons considérer quelques points spéciaux et expliquer plus en détail quelques phénomènes présentés par les comètes. De quelque nature que soient les changements effrayants qui s'y produisent, nous pouvons certainement regarder le Soleil comme la cause première des perturbations. La chaleur solaire est-elle suffisante pour

---

Royal Society un Mémoire *Sur la météorite de Cranbourne* (*Australie*) *et sur le fer météorique de Rowton.*

Le volume des gaz occlus par la météorite était égal à 3,59 fois le volume du fer. Ces gaz étaient formés de :

Acide carbonique	0,12
Oxyde de carbone	31,88
Hydrogène	45,79
Gaz des marais	4,55
Azote	17,66
	100,00

Le fer de Rowton dégagea 6,38 fois son volume d'un mélange gazeux composé comme suit :

Acide carbonique	5,155
Hydrogène	77,778
Oxyde de carbone	7,345
Azote	9,722
	100,000

rendre compte directement de la lumière propre aux comètes, ou bien cette chaleur met-elle en liberté des forces chimiques ou électriques, comme on fait partir un coup de fusil en pressant le doigt sur la gâchette. En ce qui concerne la suffisance de la radiation solaire, nous ne devons pas considérer les quelques cas où la comète s'approche du Soleil jusqu'à une distance exceptionnelle, mais la distance moyenne des comètes au périhélie. Le professeur Stokes pense que quelques résultats obtenus par M. Crookes peuvent élucider cette question. Il a conclu de ces expériences que, dans des vides comme ceux des espaces planétaires, la perte de chaleur ne se produirait que par radiation et, par suite, serait excessivement petite (1).

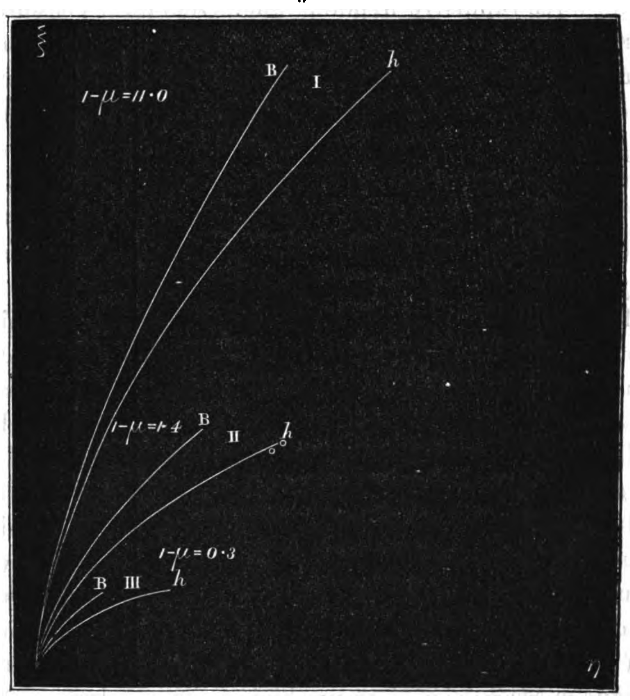
De cette manière, la chaleur reçue du Soleil par la comète irait en s'accumulant et la température deviendrait bien plus élevée qu'il ne serait possible autrement. On peut mentionner, à cet égard, la remarquable persistance des traînées lumineuses laissées par les météores dans les couches supérieures, froides, de l'atmosphère; cette lumière, ne s'affaiblissant que par la dissipation graduelle de l'énergie, reste quelquefois visible pendant trois quarts d'heure.

Est-il nécessaire de dire que la queue des grandes comètes, avec sa longueur énorme, atteignant jusqu'à plusieurs millions de milles, ne peut être considérée comme un seul et même objet matériel, comme un glaive flamboyant, tournoyant autour du Soleil. Il n'est guère moins difficile de supposer que la masse cométaire soit assez grande pour embrasser tout l'espace successivement occupé par l'extrémité de la queue au périhélie. Quant à la formation de la matière qui constitue la queue, il paraît certain qu'elle a lieu et se renouvelle constamment, soit que cette matière émane du noyau ou qu'elle se produise

(1) *Proceedings of the Royal Society*, 1880, p. 243.

autrement. Mais l'hypothèse de l'émission de substance par le noyau implique des vitesses bien supérieures à celles que la gravitation peut expliquer. Considérons la série des phénomènes. Sous l'influence du Soleil, des jets de lumière sortent de la matière du noyau, du côté opposé à

Fig. 2.



la chaleur solaire. Ces jets de lumière sont immédiatement arrêtés dans leur mouvement vers le Soleil et forment une cape lumineuse; la matière de cette cape paraît alors s'écouler dans la queue comme si un vent violent soufflait sur cette substance en sens contraire. Il y a une hypothèse d'après laquelle ces apparences correspondent à l'état réel des choses dans la comète; il y aurait une force répulsive quelconque, agissant entre le Soleil et la matière gazeuse,

après que celle-ci a été émise par le noyau. On peut, à l'aide de cette hypothèse, expliquer la forme de la queue des comètes, ordinairement courbe, et plus dense du côté convexe. Chaque parcelle de matière de la queue doit décrire une ligne courbe, sous l'influence du mouvement qu'elle possédait primitivement, combiné avec celui de cette force répulsive hypothétique. Quoi qu'il en soit, la forme que la queue prend pour nous n'est pas seulement un effet de perspective; elle tient aussi à ce que la comète elle-même avance, de sorte que la queue visible est due à la portion d'espace contenant toute la matière repoussée, chaque parcelle décrivant une orbite indépendante, tout en réfléchissant à l'œil la lumière solaire ou en émettant une lumière qui émane de cette parcelle elle-même, selon l'hypothèse qu'on peut admettre (1).

La valeur de la force répulsive qui serait nécessaire, d'après cette théorie, a été calculée par Bessel, Peirce et d'autres (2). Récemment Bredichine (3) a étudié les courbes des queues d'un grand nombre de comètes. D'après lui, elles se divisent en trois classes, qui sont représentées sur la *fig.* 2, chaque type de courbe dépendant d'une valeur différente admise pour la force répulsive. Ceci nous conduit à un autre sujet : aux queues secondaires que l'on aperçoit souvent. Quelques-unes semblent être lancées avec une énergie de répulsion si énorme que le mouvement primitif du noyau est peu important comparativement, et par suite la queue secondaire n'est que légèrement courbe ou même elle est sensiblement droite. D'après une autre hypothèse, cette force répulsive, quel qu'en soit le caractère, varie en

(1) Généralement, la queue des comètes paraît lumineuse par réflexion de la lumière solaire, mais parfois la substance qui émet la lumière donnant un spectre de bandes claires est entraînée dans la queue, à une distance plus ou moins grande de la tête.

(2) *Voir* de nombreux Mémoires de M. Faye dans les *Comptes rendus*.

(3) *Annales de l'Observatoire de Moscou*, t. V, liv. II, p. 30, et *Astronomische Nachrichten*, n° 2411.

raison de la surface et non, comme la pesanteur, en raison de la masse; par conséquent des substances de densité différente seraient affectées différemment et séparées les unes des autres. Dans ce cas, la queue des comètes serait formée de la matière la plus légère.

Une autre conséquence de cette dernière théorie, c'est que les comètes, à chacun de leurs retours au périhélie, subiraient une grande perte de matière, car le noyau n'aurait pas la force de rappeler à lui la matière dispersée dans la queue. Les faits semblent d'accord avec cette prévision, car aucune comète à courte période n'a une longueur considérable.

Une théorie, basée sur la décomposition chimique, a été proposée par le professeur Tyndall ([1]); mais, comme elle a été développée par l'éloquent auteur lui-même, je ne l'exposerai pas.

Le professeur Tait considère l'ensemble de ces questions à un point de vue différent ([2]). Il suppose que non seulement le noyau, mais que la comète tout entière consiste en un énorme essaim de petits météoroïdes qui deviennent lumineux au noyau et autour du noyau en se heurtant les uns les autres; ces diverses masses météoriques deviennent incandescentes et fondent; elles se divisent en fragments de différentes dimensions et animés de vitesses très différentes; il se dégage des gaz enflammés. La queue, selon M. Tait, est une portion de la partie la moins dense de la masse. Cette portion est illuminée par la lumière solaire; elle est visible ou invisible pour nous, non seulement d'après des circonstances de densité, d'illumination et de proximité, mais aussi d'arrangement tactique, comme une volée d'oiseaux dans différentes conditions de perspective ou comme les bords d'un nuage de fumée de tabac.

([1]) *Phil. Soc. Cambridge*, et *Phil. Mag.*, avril 1869.

([2]) *Proceedings of the Royal Society Edinburgh*, t. VI, p. 553.

Si cette hypothèse était exacte, nous devrions trouver des spectres plus compliqués, et les spectres des différentes comètes différeraient considérablement les uns des autres.

L'idée que la lumière propre des comètes et que les phénomènes de leurs queues sont produits par l'électricité semble se répandre rapidement parmi les physiciens. Un des astronomes américains les plus distingués m'écrivait récement : « En ce qui concerne la lumière propre des comètes, je ne puis parler avec autorité que de mon opinion personnelle ; néanmoins je pense que l'opinion prédominante parmi les astronomes américains est que la lumière est due à une action électrique, ou, s'il m'est permis de forger ce mot, à une action électricoïde quelconque. » Ici, je l'avoue, je ne m'avancerai qu'avec les plus grandes précautions, car on ne peut plus s'appuyer sur aucun fait certain. Je suis prêt à admettre que les résultats des recherches spectroscopiques, surtout de celles faites pendant ces dernières années, sont en faveur de l'opinion selon laquelle la lumière propre des comètes serait due à des décharges électriques, mais ils ne l'imposent pas. Les groupes clairs du spectre visible de la comète *b* concordaient, il est vrai, avec ce que l'on appelle le *spectre de la flamme;* je n'attache pas beaucoup d'importance à ce fait, car on peut obtenir le même spectre, à l'aide de l'étincelle d'induction, en prenant des dispositions convenables pour que la décharge soit à une température relativement basse ([1]).

Comme nous voguons encore sur le vaste océan de la spéculation, je n'ai pas besoin de dire que l'on a proposé un grand nombre de manières d'appliquer le principe de l'électricité. En général, elles se groupent autour d'une idée commune : les grandes perturbations électriques sont provoquées par l'action du Soleil, se rattachant à la vapori-

([1]) *Voir* le travail du professeur Piazzi Smyth, *Nature*, t. XXIV, p. 430.

sation d'une matière provenant du noyau; la queue serait cette matière entraînée peut-être par l'effet de décharges électriques résultant de la force répulsive du Soleil, que l'on suppose dans un état constant de potentiel électrique élevé, du même nom. En outre, on suppose que les jets, courants et capes de lumière appartiennent au même ordre de phénomènes que l'aurore boréale, la brosse électrique et les décharges stratifiées des tubes dans lesquels on a fait le vide. Des théories reposant plus ou moins sur cette base ont été suggérées par plusieurs physiciens; elles ont été très développées par Zöllner; il essaye de montrer, en s'appuyant sur certaines données, très probables selon lui, que les lois connues de l'électricité sont parfaitement propres à expliquer les phénomènes des comètes ([1]).

Toutes les théories que nous avons examinées supposent que les raies claires vues dans les spectres des comètes indiquent des gaz lumineux chauffés. Une hypothèse inverse a été suggérée par le professeur Wright ([2]) et spécialement par M. Johnstone Stoney ([3]). M. Stoney pense que la vapeur décomposée du carbone est opaque par rapport aux rayons particuliers qui apparaissent comme des lignes claires; il croit que, si elles nous semblent claires, c'est parce qu'elles nous renvoient les rayons du Soleil tombant sur la vapeur. Il estime, en outre, que le phénomène appartient à la phosphorescence, et il dit que les conditions existant dans le gaz cométaire sont éminemment propres à provoquer la phosphorescence, et par conséquent la visibilité en présence d'un corps lumineux ([4]).

([1]) *Astronomische Nachrichten*, nos 2057 à 2060, 2082 à 2086, et *Ueber die Natur der Cometen*. Leipzig, 1872.

([2]) *American Journal of Science and Arts*, t. X, juillet 1875.

([3]) *British Association Report*, 1879, p. 251.

([4]) Respighi (*Comptes rendus*, 5 septembre 1882) a cherché à expliquer la présence de raies claires en supposant qu'elles sont simplement les portions du spectre de la lumière solaire réfléchie, qui resteraient, après

NOTE SUR LA RÉACTION PHOTOCHIMIQUE DU PEROXALATE DE FER;

PAR M. VICTOR JODIN.

1. Depuis plusieurs années j'utilise dans mes recherches de Physiologie végétale la réaction photochimique du perchlorure de fer et de l'acide oxalique en solution. Si, dans une enceinte limitée, cloche ou éprouvette, on place à côté de la plante en expérience une ampoule de verre remplie de ce liquide, on obtient une source d'acide carbonique dont le débit est réglé par la lumière; de sorte que la même énergie lumineuse qui détermine l'assimilation de CO^2 par la plante provoque en même temps le dégagement de ce gaz dans le réactif.

En réglant l'étendue de la surface éclairée de l'ampoule et la sensibilité du réactif qu'elle contient, on arrive assez facilement à déterminer une production photochimique de CO^2 tout à fait en rapport avec les besoins de la plante en expérience; de sorte que, même en expérimentant dans une atmosphère très limitée, la proportion de CO^2 peut y rester nulle ou à peu près pendant toute la durée de la vie de la plante qui décompose ce gaz au fur et à mesure de sa production.

2. C'est qu'en effet, bien que la réaction en question soit essentiellement exothermique et que par conséquent ce n'est pas à la lumière qu'est due la chaleur dégagée dans la réaction, mais seulement le travail préparatoire nécessaire à son accomplissement, il semble cependant exister

---

absorption, à travers l'énorme épaisseur de l'atmosphère de la comète. Cette opinion me paraît improbable pour beaucoup de raisons, surtout si nous tenons compte du groupe le plus réfrangible du spectre photographique de la comète *b*.

une certaine relation entre l'intensité lumineuse et celle du phénomène thermochimique qui en dépend [1]. Aussi plusieurs savants distingués, notamment M. Marchand, de Fécamp, ont-ils tenté d'établir des procédés photométriques sur cette relation.

Quoi qu'il en soit, il y a là une action photochimique dont le mécanisme est encore fort obscur, et j'ai pensé que quelques observations faites incidemment pourraient avoir quelque intérêt et servir peut-être de point de départ à des recherches plus spéciales en vue du problème complexe des énergies chimiques de la lumière.

3. Pour l'application spéciale que j'avais en vue, je devais me préoccuper d'abord des différents degrés de sensibilité que pouvait acquérir le réactif; c'est-à-dire de la vitesse plus ou moins grande avec laquelle on pouvait obtenir le dégagement de CO^2 dans les conditions d'éclairement de mes expériences.

Il m'apparut de suite que cette sensibilité variait avec la composition du liquide, qu'elle était en quelque sorte liée à sa formule chimique, et, chose assez imprévue, qu'elle diminuait avec la concentration des liquides.

4. Pour abréger, j'appelle réactif normal une solution contenant par litre $1^{éq}$ de perchlorure de fer et $1^{éq}$ ou une demi-molécule d'acide oxalique, c'est-à-dire 162,5 de perchlorure de fer F^2Cl^3 et 63 d'acide oxalique cristallisé ou $\frac{1}{2}C^4H^2O^8, 4HO$.

---

[1] Voici l'équation de cette réaction décomposée en ses éléments thermochimiques:

$$2(F^2Cl^3) + C^4H^2O^8 = 4(FCl) + 2ClH + 4(CO^2).$$

Chaleur de formation à l'état dissous :

	Cal		Cal
$2(F^2Cl^3) =$	255,4	$4FCl =$	200
$C^4H^2O^8 =$	194,7	$2ClH =$	78,6
		$4CO^2 =$	194,0
État initial...	449,1	État final...	472,6

Soit $23^{Cal},5$ dégagées par le passage de l'état initial à l'état final.

Puis, partant de ce type, j'ai formé deux autres solutions dont l'une contenait par litre $2^{éq}$ de perchlorure et $2^{éq}$ d'acide, et l'autre $3^{éq}$ de l'un et de l'autre.

5. Le procédé le plus simple pour comparer la sensibilité de ces solutions consistait à prendre trois ampoules de verre soufflé, aussi semblables que possible et de même capacité, à remplir chacune d'elles d'un des trois liquides et à mesurer le volume de CO^2 émis pendant une exposition simultanée et de même durée à la lumière solaire; ou plutôt pendant une série d'expositions successives et de même durée jusqu'à l'épuisement complet des liquides.

Ce procédé suffisait pour l'objet que j'avais en vue. On devrait le modifier et perfectionner certains détails s'il s'agissait de trouver les éléments d'une formule représentant un phénomène naturel; mais, tel qu'il est, il dégage suffisamment de ses limites d'erreur le sens et la direction du phénomène pour qu'il n'y ait aucun doute possible sur sa réalité.

6. En effet, en comparant de cette manière les trois solutions précédentes, que j'appelle *normale, bi* et *trinormale*, plus une quatrième, que je nommerai *semi-normale*, parce que je l'obtiens en étendant la solution normale d'un égal volume d'eau, j'ai trouvé comme rapport de sensibilités, en prenant pour unité celle de la solution normale :

Solution semi-normale............	1,32
» normale...............	1,00
» binormale..............	0,45
» trinormale..............	0,25

Ces chiffres prouvent avec quelle rapidité décroît la sensibilité lorsque s'élève le titre de concentration. Dans des conditions de lumière où l'unité de surface de la solution trinormale produirait, par supposition, 1^{cc} de CO^2 en quinze minutes, la solution semi-normale donnerait près de 5^{cc}.

7. Ce fait incontestable semblerait devoir condamner absolument l'emploi de ces réactifs comme moyen photométrique et leur refuser toute *comparabilité* pour des indications d'une certaine durée. Si, en effet, on suppose un appareil photométrique monté avec le réactif normal, il est évident que, sous l'action de la lumière, le liquide s'appauvrira en acide oxalique et en perchlorure de fer, et que les indications de la fin seront données par un liquide d'une composition toute différente de celle qui correspondait aux indications du commencement. On pourrait penser *a priori*, d'après ce qui précède, que la sensibilité du réactif s'accroît au fur et à mesure qu'il s'épuise.

8. Cette présomption ne serait pas tout à fait exacte, parce que, si l'acide oxalique disparaît du liquide sous forme d'acide carbonique, le perchlorure de fer y reste, réduit à l'état de protochlorure, et paraît encore, même sous cette forme, intervenir dans la réaction qui continue à s'accomplir.

Pour le constater, j'ai préparé de nouvelles solutions, pour lesquelles le rapport des équivalents du perchlorure et de l'acide oxalique n'était plus égal à l'unité comme pour les précédentes. Une de ces solutions contenait par exemple $2^{éq}$ de perchlorure et $1^{éq}$ d'acide oxalique. Je l'appellerai pour cela *solution normale biferrique*. Une seconde (normale bioxalique) était inversement composée par $2^{éq}$ d'acide oxalique et un seul équivalent de perchlorure par litre. Essayées comparativement à la solution normale, elles ont donné les rapports de sensibilité photochimique suivants :

Solution normale	1,00
» » bioxalique	1,35
» » biferrique	0,15

9. D'après ces chiffres, il semblerait que les sels de fer, perchlorure d'abord, puis protochlorure ensuite, inter-

viennent dans la réaction en la modérant et en y introduisant une certaine résistance. Les solutions les moins sensibles sont en effet les plus ferrugineuses soit absolument, soit par rapport à l'acide oxalique qu'elles contiennent. Cette propriété explique comment les solutions jouissent d'une certaine constance photochimique dépendant de leur titre initial de composition.

Lorsqu'une solution normale dont la sensibilité est 1 se trouve réduite, à la suite d'une exposition à la lumière, à ne plus contenir que $0^{éq},5$ de perchlorure et d'acide oxalique, il semble que sa sensibilité primitive a dû croître et se rapprocher de 1,32 qui est celle d'une solution seminormale. Mais il n'en est pas ainsi et l'observation montre que sa sensibilité a peu varié. Pour expliquer cette constance relative, il faut remarquer que, si la solution normale, à moitié réduite, ne contient plus que $0^{éq},5$ de perchlorure, elle contient en outre, comme produit de la réaction, $0^{éq},5$ de protochlorure qui complète l'équivalent primitif du fer. Si la solution, à moitié réduite, peut être assimilée à une solution semi-normale, elle peut aussi, par compensation, l'être à une solution biferrique, puisque le rapport équivalent du fer à l'acide oxalique est devenu 2.

10. Le rôle de l'acide oxalique dépend certainement de sa constitution moléculaire; j'ai voulu voir cependant dans quel sens se modifierait la réaction, si on lui substituait en partie un autre acide, par exemple l'acide tartrique. J'ai donc formé une solution contenant par litre $2^{éq}$ de perchlorure, $1^{éq}$ d'acide oxalique et $1^{éq}$ d'acide tartrique. C'était donc à la fois une homologue de la solution binormale et de la solution normale biferrique précédemment étudiées (n°s 6 et 8), et, chose singulière, elle s'est montrée moins sensible que ses deux homologues. En effet, leur sensibilité respective a été trouvée de :

Solution binormale	1,00	(2éq d'acide oxalique)
» normale biferrique	0,38	(1éq d'acide oxalique)
» binormale oxalo-tartrique	0,29	(1éq d'acide oxalique et 1éq d'acide tartrique)

L'acide tartrique, loin d'avoir favorisé la réaction, l'a contrariée y apportant une perturbation inconnue, due peut-être à une action photochimique spéciale, car on sait que le mélange d'acide tartrique et de perchlorure de fer jouit d'une certaine sensibilité à la lumière. C'est même sur cette propriété qu'est fondé un procédé photographique, le procédé Poitevin.

11. Poussant encore un peu plus loin l'analyse du phénomène, je me suis demandé si le rôle modérateur reconnu aux sels de fer en excès dans les solutions ne pouvait être expliqué par une absorption ou transformation des rayons lumineux, dont une partie plus ou moins grande; selon les cas, resterait seule libre et apte à fournir le travail préparatoire en vertu duquel s'effectue la réaction exothermique proprement dite. J'avais en effet eu occasion d'observer que toutes ces solutions que j'employais jouissaient à un haut degré de la propriété de s'échauffer aux rayons solaires, soit en absorbant les éléments caloriques du spectre, soit en transformant en vibrations calorifiques certaines vibrations lumineuses proprement dites.

12. Une expérience très simple peut démontrer ce pouvoir absorbant. Il suffit de prendre deux petits tubes en verre soufflé, aussi semblables que possible, de les remplir des deux liquides à comparer, de plonger dans chacun un petit thermomètre de peu de masse, de les exposer ensemble à la lumière solaire et de suivre comparativement la marche des thermomètres.

Si dans l'un des tubes on met par exemple l'un des li-

quides précédents, et dans l'autre, comme témoin, de l'eau pure, le thermomètre du liquide indiquera au soleil une température de 5° ou 6° plus élevée que celle du témoin.

Une différence aussi considérable ne peut pas s'expliquer seulement par la chaleur dégagée pendant la combustion photochimique de l'acide oxalique suivant la formule précitée ([1]).

La preuve est que la solution, complètement réduite et devenue inactive à la lumière, n'a pas pour cela perdu cette propriété de s'échauffer au soleil, mais paraît la posséder encore à peu près au même degré. Et cela est d'autant plus frappant que la solution ainsi réduite est devenue tout à fait incolore, au point que, parfois, il devient difficile de la distinguer du témoin contenant de l'eau pure. Sous ce dernier état, elle paraît transmettre tous les rayons visibles du spectre lumineux, et l'absorption qu'elle exerce encore correspond probablement aux rayons de la partie invisible.

13. J'ai continué cette comparaison en prenant pour témoin, non plus de l'eau pure, mais diverses solutions dont la coloration jaune se rapprochait plus ou moins de celle de mes solutions photochimiques. A cette épreuve, l'azotate d'urane, le bichromate de potasse et même certains sels *de peroxyde de fer* n'ont pu communiquer à l'eau pure ce pouvoir absorbant qui m'avait frappé dans les liquides en question. C'est seulement dans les solutions bleu foncé ou violettes, par exemple le sulfate de cuivre ammoniacal, que j'ai pu trouver un pouvoir absorbant comparable. On avait alors le contraste assez remarquable de deux thermomètres marquant à peu près le même degré au soleil, bien que la boule de l'un fût entourée d'un liquide très coloré, et au contraire, celle de l'autre d'un liquide à peu près incolore.

([1]) *Voir* la note p. 427.

RECHERCHES SUR LES BASES DE LA SÉRIE PYRIDIQUE ET DE LA SÉRIE QUINOLÉIQUE;

PAR M. ŒCHSNER DE CONINCK.

INTRODUCTION.

Depuis quelques années, l'étude des bases de la série pyridique et de la série quinoléique a de nouveau attiré l'attention des chimistes.

L'étude des alcaloïdes naturels les plus importants (tels que la quinine, la cinchonine, la strychnine, la brucine, etc.) a montré, en effet, que ces composés se rattachent aux bases pyridiques et quinoléiques, et que tous possèdent un noyau commun, la pyridine, au même titre que les composés aromatiques dérivent du noyau benzine.

Ces relations, que nous établissons plus loin, mènent à cette conclusion, que les dérivés de la pyridine doivent présenter un nombre considérable de termes isomères. L'étude qui a été faite des isomères, dans la série de la benzine, depuis près de vingt ans, a conduit à des résultats de premier ordre, au point de vue synthétique.

Pour réaliser la synthèse tant désirée des alcaloïdes naturels, il est donc essentiel d'entreprendre sur les dérivés pyridiques une série de travaux analogues à ceux qui ont été faits sur la benzine.

Notre but, dans les recherches que nous poursuivons depuis quelques années, a donc été simplement d'apporter quelques documents à cette étude, en faisant connaître les différentes bases qui se produisent dans la destruction de la cinchonine et de la brucine par les alcalis.

Division du Mémoire. — La première Partie du présent travail comprend l'historique des recherches effectuées, jusqu'à ce jour, sur les bases pyridiques et sur les bases de quinoléine.

La deuxième Partie est consacrée à l'exposé de mes recherches.

Dans la troisième Partie, après avoir traité de la constitution des bases pyridiques et quinoléiques et de leur isomérie, j'essaye, en me fondant sur nos connaissances actuelles, d'assigner à la série pyridique et à la série de la quinoléine la place qui leur convient dans la classification des composés organiques.

Qu'il me soit permis, avant d'entrer en matière, d'adresser mes remerciements à MM. Wurtz, Friedel et Grimaux, dont les précieux conseils ne m'ont jamais fait défaut.

Les recherches expérimentales contenues dans ce Mémoire ont été publiées soit dans les *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences,* soit dans le *Bulletin de la Société chimique,* soit dans le *Journal de la Société de Biologie*. Ce travail renferme cependant un certain nombre de résultats inédits.

PREMIÈRE PARTIE.

DES BASES PYRIDIQUES.

I. — Historique.

Les bases pyridiques furent découvertes par Anderson dans l'huile animale de Dippel (¹). Quelques années plus

(¹) *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXXX, p. 55.

tard, Thénius isola la série des bases pyridiques contenues dans le goudron de houille (1). Greville Williams montra que des bases analogues étaient contenues dans la quinoléine brute et parmi les produits de la distillation des schistes bitumineux du Dorsetshire (2). Enfin Church et Owen, ayant examiné les produits de la distillation de la tourbe d'Islande, y trouvèrent également de nombreuses bases pyridiques (3).

Les travaux d'Anderson et de Thénius ont beaucoup contribué à établir l'isomérie entre les bases du goudron de houille et celles du goudron d'os. Anderson considéra les bases pyridiques comme des amines tertiaires. Cette vue a été confirmée depuis par les travaux de Hoffmann et de Williams, et plus récemment par Wurtz, qui a réalisé la synthèse d'une névrine pyridique, en faisant réagir la chlorhydrine du glycol sur la collidine dérivée de l'aldol. Cette base se comporte comme la triméthylamine (4).

Les bases pyridiques sont aussi des produits de la décomposition pyrogénée de la nicotine. Vohl et Eulenburg, et d'autres auteurs, ont rencontré ces bases dans les produits condensables de la fumée de tabac (5). En 1880, MM. Cahours et Étard (6) ont soumis la nicotine à la distillation sèche et ont isolé une petite quantité de pyridine, de picoline et de lutidine, et une quantité notable de collidine.

L'étude des bases pyridiques de l'huile de Dippel fut reprise en 1879 par A. Richard (7), qui isola une collidine différente de celle d'Anderson, et par Weidel et Her-

(1) *Répertoire de Chimie appliquée* (1862), p. 181 et suiv.
(2) *Journal of the Chem. Soc. London*, t. VII, p. 97.
(3) *Phil. Mag.*, [4], t. XX, p. 111.
(4) *Bull. Soc. chim.*, t. XXXVII, p. 194.
(5) *Jahresbericht der Chemie*, 1871, p. 821, Arch. Pharm. (2) 147, 130
(6) *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIV, p. ~~36~~ 449
(7) *Ibid.*, t. XXXII, p. 486.

zig, qui y rencontrèrent deux picolines et deux lutidines ([1]). La même année, Boutlerow et Wischnegradsky ([2]) examinèrent la lutidine de la quinoléine brute, mais sans conclure à son isomérie avec la lutidine de l'huile de Dippel, isomérie signalée par Greville Williams.

La reproduction artificielle des bases pyridiques a été également l'objet de nombreuses recherches; nous allons les exposer en suivant l'ordre des bases de la série.

II. — Synthèse des bases pyridiques.

La première synthèse de la pyridine est due à Perkin ([3]): en faisant agir l'hydrogène naissant sur l'azodinaphtyldiamine, il obtint de la naphtène-diamine, de la naphtylamine

$$C^{20}H^{15}Az^{3} + H^{4} = C^{10}H^{10}Az^{2} + C^{10}H^{9}Az$$

et, comme produits secondaires, de l'ammoniaque et une base en C^5H^5Az.

Chapmann et H. Smith ([4]) traitèrent l'azotate d'amyle par l'anhydride phosphorique et réussirent à lui enlever 3 molécules d'eau

$$C^{5}H^{11}AzO^{3} - 3H^{2}O = C^{5}H^{5}Az.$$

Ramsay fit passer un mélange d'acétylène et d'acide cyanhydrique à travers un tube maintenu au rouge sombre et observa cette intéressante réaction, sur laquelle nous aurons à revenir :

$$2(C^{2}H^{2}) + CHAz = C^{5}H^{5}Az.$$

Huber ([5]), en oxydant la nicotine, obtint un acide particulier, qui, distillé avec la chaux, fournit une base pos-

---

([1]) *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIV, p. 378, et t. XXXV, p. 71.
([2]) *Deutsche chem. Gesellschaft*, 1879, p. 1480.
([3]) *Bull. Soc. chim.*, 1865, t. IV, p. 220.
([4]) *Annalen der Chem. und Pharm., Supplementband*, t. VI, p. 329.
([5]) *Bull. Soc. chim.*, t. VIII, p. 448.

sédant la composition de la pyridine. Huber considéra cet acide comme l'acide pyridine-carboxylique,

$$C^5H^4Az - CO^2H + CaO = CO^3Ca + C^5H^5Az.$$

Ce fait a été pleinement confirmé depuis par Weidel et Laiblin (¹).

Baeyer (²) obtint la picoline : 1° dans la distillation de l'acroléine-ammoniaque

$$(C^3H^4O)^2AzH^3 = 2H^2O + C^6H^7Az;$$

2° en chauffant le tribromure d'allyle avec de l'ammoniaque alcoolique. D'après Baeyer, cette réaction s'effectue en deux phases; dans la première, il se forme de la dibromallylamine

$$2C^3H^5Br^3 + 5AzH^3 = (C^3H^4Br)^2AzH + 4AzH^4Br.$$

Cette base perd ensuite de l'acide bromhydrique

$$\left.\begin{matrix} C^3H^4Br \\ C^3H^4Br \end{matrix}\right\rangle AzH + 2AzH^3 = \left.\begin{matrix} C^3H^4 \\ C^3H^3 \end{matrix}\right\rangle Az + 2AzH^4Br.$$

Par l'action de l'ammoniaque sur l'acide pyruvique, Böttinger a obtenu l'acide *uvitonique*. Cet acide se dédouble en gaz carbonique et picoline

$$C^5H^2Az\left\langle\begin{matrix} CH^3 \\ (CO^2H)^2 \end{matrix}\right. = 2CO^2 + C^6H^7Az;$$

il appartient à la catégorie des acides méthyldicarbopyridiques (*Deutsche chemische Gesellschaft,* t. XIII, p. 2032).

La synthèse de la lutidine n'a pas encore été effectuée. Par contre, un grand nombre de collidines ont été préparées synthétiquement. Baeyer et Ador (³) ont chauffé à

(¹) *Bull. Soc. chim.,* t. XIX, p. 322, et t. XXXII, p. 360.
(²) *Ibid.,* t. XII, p. 474.
(³) *Ann. der Chem. und Pharm.,* t. CLV, p. 294.

125°, en tubes scellés, un mélange d'aldéhyde-ammoniaque et d'urée (qui agit comme déshydratant)

$$4C^2H^4O + AzH^3 = C^8H^{11}Az + 4H^2O.$$

Kraemer (¹) a chauffé à 160° le chlorure d'éthylidène avec de l'ammoniaque alcoolique. L'auteur admet qu'il se forme dans cette réaction un trichlorure qui est décomposé par l'ammoniaque :

$$4C^2H^4Cl^2 = C^8H^{11}Cl^3 + 5HCl,$$
$$C^8H^{11}Cl^3 + 4AzH^3 = C^8H^{11}Az + 3AzH^4Cl.$$

Tawildarow (²) répéta la même expérience avec le bromure d'éthylidène.

Wurtz (³) a obtenu une collidine en distillant l'aldol-ammoniaque. Cette collidine est identique avec celle de Baeyer et Ador.

A. Hantzsch (⁴) a montré récemment que, dans l'action de l'aldéhyde-ammoniaque sur l'acétone, il se forme un mélange de bases bouillant entre 150° et 360°, parmi lesquelles se trouve une certaine quantité de collidine. Le même auteur a étudié la réaction de l'aldéhyde-ammoniaque sur l'éther acétylacétique. Cette réaction donne naissance à un composé azoté complexe

$$2(C^6H^{10}O^3) + C^2H^7OAz = 3H^2O + C^{14}H^{21}O^4Az,$$

qui, oxydé au moyen de l'acide azoteux, fournit un acide *dicarbocollidique :*

$$C^{10}H^{11}AzO^4 + 2CaO = 2CO^3Ca + C^8H^{11}Az.$$

La synthèse des homologues supérieurs de la série py-

(¹) *Deutsche chem. Gesellschaft*, 1870, p. 262.
(²) *Ibid.*, 1873, p. 1459.
(³) *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXVIII, p. 454 et 1554.
(⁴) *Deutsche chem. Gesellschaft*, t. XIV, p. 1637.



ridique (parvoline, corindine, rubidine, viridine) n'a pas encore été réalisée.

III. — Sur les bases de synthèse possédant la même composition que les bases pyridiques et sur les bases pyridiques proprement dites.

Les bases qui possèdent la même composition que les bases pyridiques, et dont la synthèse a été réalisée en partant de corps gras, appartiennent-elles à la série pyridique?

Pour ce qui concerne la pyridine, la réponse à cette question est affirmative, car il n'y a, suivant toute probabilité, qu'une pyridine.

D'après Weidel (¹), la comparaison cristallographique des chloroplatinates d'α et de β-picoline, et de la picoline de synthèse, montre que ces trois bases ne sont pas identiques. La picoline synthétique de Baeyer est donc la troisième picoline possible. Guidés par une idée théorique due à Baeyer, Weidel et Ciamician (²) ont démontré expérimentalement que les bases pyridiques de l'huile de Dippel proviennent de la réaction de l'ammoniaque et de la méthylamine de la gélatine sur l'acroléine fournie par la glycérine des corps gras.

D'après cela, la picoline dérivée de l'acroléine-ammoniaque est identique avec celle dérivée du tribromure d'allyle, et, bien que son produit d'oxydation ne soit pas connu, on peut la considérer comme une base pyridique au même titre que les autres bases de l'huile de Dippel.

Ainsi, il est établi que, dans la réaction d'un corps gras (glycérine) sur l'ammoniaque et sur la méthylamine, il se forme toute une série de bases pyridiques.

Les synthèses de Baeyer, Hantzsch, Chapmann et Smith, etc., présentent ceci de remarquable, qu'elles réa-

---

(¹) *Deutsche chem. Gesellschaft*, t. XII, p. 1989.

(²) *Ibid.*, t. XIII, p. 65.

lisent le passage de la série grasse à la série pyridique. Ce passage étant possible, on conçoit la formation de bases pyridiques dans l'action de corps gras, tels que l'aldéhyde, l'aldol, les chlorure et bromure d'éthylidène, sur l'ammoniaque.

L'aldéhydine, ayant fourni à l'oxydation un acide méthyldicarbopyridique, doit prendre rang parmi les bases pyridiques. Il en est de même de l'aldol-collidine : Richard [1], en effet, par l'étude des chloroplatinates, a pu conclure à l'identité des deux bases. Le même auteur a également montré que l'aldéhydine est isomérique avec l'α-collidine dérivée de la cinchonine. D'ailleurs l'étude complète des collidines est loin d'être terminée, et il est nécessaire que toutes les collidines synthétiques soient oxydées avant qu'on puisse se prononcer d'une manière définitive sur leur identité ou sur leur isomérie avec les autres collidines.

L'état actuel de nos connaissances nous permet seulement d'affirmer que la picoline de synthèse, isomérique avec les deux picolines de l'huile de Dippel, est bien la troisième picoline prévue par la théorie ; que l'aldéhydine est isomérique avec l'α-collidine de la cinchonine, et qu'étant donnée la nature de son produit d'oxydation, elle est l'une des collidines possibles ; que ces deux bases doivent être considérées comme appartenant à la série pyridique au même titre que les bases de l'huile de Dippel.

IV. — Produits d'oxydation des bases pyridiques.

Les homologues de la pyridine, de la quinoléine, ainsi que la quinoléine elle-même et certains alcaloïdes naturels, fournissent par oxydation des acides azotés, dérivant du remplacement de l'hydrogène de la pyridine C^5H^5Az, par un ou plusieurs groupes CO^2H.

---

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. XXXII, p. 486.

Ces acides *carbopyridiques* sont à la pyridine ce que les acides aromatiques (benzoïque, phtalique, etc.) sont à la benzine. Distillés avec la chaux, ils subissent le même ordre de décomposition, en donnant de l'acide carbonique et de la pyridine. La production d'acides carbopyridiques identiques, en partant des bases pyridiques, quinoléiques et des alcaloïdes naturels, établit une relation importante entre ces différents corps. En outre, la comparaison des propriétés des acides carbopyridiques est indispensable lorsqu'il s'agit de décider entre l'isomérie et l'identité de deux bases; aussi l'importance de ces composés n'échappera-t-elle à personne.

Le premier acide carbopyridique, l'acide nicotianique, fut obtenu par Huber en oxydant la nicotine (*voir* au Chapitre précédent).

En 1871, Dewar oxyda la picoline et décrivit un acide dicarboné en $C^7H^5AzO^4$, et un acide monocarboné, fusible au-dessus de 220°, auquel il assigna la formule $C^6H^7AzO^2$ (1).

La formule attribuée par Dewar à l'acide monocarboné indiquait une teneur trop forte en hydrogène; mais il est certain qu'il a obtenu le premier l'acide nicotianique ($C^6H^5AzO^2$) dérivé d'une base pyridique.

Weidel (2), en oxydant le mélange des picolines du goudron d'os, n'obtint que deux acides monocarbonés, les acides nicotianique et picolique, et fit remarquer que la picoline de Dewar renfermait évidemment une certaine quantité de lutidine. L'oxydation à chaud de la lutidine fournit à Boutlerow et Wischnegradsky un acide monocarboné, qu'ils identifièrent avec l'acide nicotianique (3).

Weidel et Herzig (4), trouvèrent parmi les produits

---

(1) *Chemical News*, t. XXIII, p. 38.
(2) *Deutsche chem. Gesellschaft*, t. XII, p. 1989.
(3) *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIII, p. 533.
(4) *Monatshefte für Chemie*, t. I, p. 1 à 48.

d'oxydation des lutidines du goudron d'os, le troisième acide monocarbopyridique prévu, l'acide isonicotianique. Wischnegradsky ([3]) obtint un acide méthyldicarbopyridique en oxydant la collidine dérivée de l'aldéhyde. Cahours et Étard ([4]) ont montré récemment qu'il se forme de l'acide nicotianique dans l'oxydation de la thiotétrapyridine et de la collidine dérivée de la nicotine.

La description des acides carbopyridiques ne saurait trouver place ici. Je ferai seulement remarquer que ces acides peuvent être ramenés à cinq types différents, correspondant à des acides aromatiques. Ce sont :

1° Les acides monocarbopyridiques C^5H^4Az,CO^2H, correspondant à l'acide benzoïque;

2° Les acides dicarbopyridiques $C^5H^3Az\langle{}^{CO^2H}_{CO^2H}$, correspondant au *type* acide phtalique $C^6H^4\langle{}^{CO^2H}_{CO^2H}$;

3° Les acides tricarbopyridiques $C^5H^2Az(CO^2H)^3$, correspondant au *type* acide trimésique $C^6H^3(CO^2H)^3$;

4° Les acides méthyldicarbopyridiques $C^5H^2Az\langle{}^{CH^3}_{(CO^2H)^2}$, qui correspondent au *type* acide uvitique $C^6H^3\langle{}^{CH^3}_{(CO^2H)^2}$;

5° Les acides méthylcarbopyridiques $C^5H^3Az\langle{}^{CH^3}_{CO^2H}$, correspondant au *type* acide toluique $C^6H^4\langle{}^{CH^3}_{CO^2H}$. Je reviendrai sur ces intéressants composés lorsque j'étudierai la constitution des bases pyridiques et quinoléiques.

([1]) *Deutsche chem. Gesellschaft*, t. XII, p. 1506.
([2]) *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIV, p. 455.

V. — Produits d'hydrogénation des bases pyridiques.

Wischnegradsky ([1]), en soumettant la lutidine de la quinoléine brute à l'action du sodium et de l'alcool, a réussi à fixer 6 atomes d'hydrogène sur cette base. L'*hexahydrolutidine* est une base secondaire.

Hantzsch ([2]) a obtenu une *dihydrocollidine* dans l'action de l'aldéhyde-ammoniaque sur l'éther acétylacétique : il se forme en premier lieu un composé azoté et oxygéné

$$2(C^6H^{10}O^3) + C^2H^7OAz = 3H^2O + C^{14}H^{21}O^4Az,$$

lequel, soumis à l'action du gaz chlorhydrique sec, subit le dédoublement suivant :

$$C^{14}H^{21}AzO^4 + 2HCl = C^8H^{13}Az + 2CO^2 + 2C^2H^5Cl.$$

Cahours et Étard ([3]), en traitant la nicotine par le sélénium, ont obtenu également une dihydrocollidine.

Hofmann ([4]) a donné récemment un procédé général de synthèse des bases hydropyridiques : il distille un mélange de potasse, d'eau et d'un iodure d'ammonium pyridique. Il admet que, dans cette réaction, il y a dégagement d'oxygène, tandis que l'hydrogène de l'hydrate de potassium se porte sur le reste pyridique dont il remplace l'iode.

Ainsi, avec l'*iodure de méthylpyridylammonium*, on a

$$C^5H^5Az, CH^3I + KHO = O + KI + C^5H^5Az, CH^3, H.$$

La nouvelle base possède la composition et les pro-

([1]) *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIV, p. 340.
([2]) *Loco citato.*
([3]) *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCII, p. 1079.
([4]) *Deutsche chem. Gesellschaft*, t. XIV, p. 1497.

priétés d'une *dihydropicoline* ($C^{6}H^{9}Az.$) De même, avec l'iodure d'amylpyridylammonium, il se produit une *dihydrocorindine* $C^{10}H^{17}Az.$

Il existe quelques hydrures pyridiques naturels; j'en parlerai au Chapitre I de la troisième Partie.

VI. — De l'action physiologique des bases pyridiques.

L'action physiologique de la picoline a été étudiée par le Dr Mackendrick (1). Suivant cet auteur, la base et ses sels ont une action peu marquée. Les dérivés à radicaux alcooliques (éthers méthylique, éthylique, allylique) de l'acide dicarbopyridique sont des poisons très violents. La dipyridine, la dipicoline et l'acide dicarbopyridique seraient doués d'un pouvoir toxique plus grand encore.

DES BASES DE QUINOLÉINE.

I. — Historique.

En 1843, Runge (2) découvrit le *leucol*, base énergique contenue dans les produits de distillation du goudron de houille.

En 1845, Gerhardt (3) isola une base de même composition, la *quinoléine*, en soumettant à la distillation sèche un mélange de potasse caustique et de cinchonine. On considéra d'abord le leucol et la quinoléine comme des produits bien définis; les travaux de Laurent (4) et Hofmann (5) montrèrent que ces deux produits ne sont pas homogènes.

---

(1) *Association française pour l'avancement des Sciences*, 1877, p. 351.
(2) *Poggendorff Annalen*, t. XXXI, p. 68.
(3) *Comptes rendus des travaux de Chimie* (1845), p. 30.
(4) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XIX, p. 367.
(5) *Ibid.*, t. IX, p. 128.

Gréville Williams ([1]) reprit cette étude et isola deux séries parallèles de bases homologues dont les premiers termes étaient la leucoline du goudron de houille, et la quinoléine dérivée des alcaloïdes oxygénés :

Leucoline	$C^9 H^7 Az$
Iridoline	$C^{10} H^9 Az$
Cryptidine	$C^{11} H^{11} Az$
Quinoléine...	$C^9 H^7 Az$
Lépidine....................	$C^{10} H^9 Az$
Dispoline..................	$C^{11} H^{11} A$
Tétrahïroline	$C^{12} H^{13} Az$
....	....

Les travaux de Williams portèrent principalement su la quinoléine, et il crut devoir considérer cette base comme isomérique avec la leucoline. Nous examinons plus loin la valeur des arguments qu'il a invoqués en faveur de cette isomérie. Faisons seulement remarquer que la leucoline a été en somme peu étudiée. En outre, à l'époque où Gréville Williams publia ses travaux, la distillation fractionnée était loin d'être aussi perfectionnée qu'elle l'est aujourd'hui, et l'on ne connaissait aucun procédé de purification de cès bases, qui sont toujours accompagnées d'une forte proportion de produits étrangers qui les souillent et empêchent le plus souvent la cristallisation des sels et la détermination exacte des constantes physiques.

Depuis trois ans, quelques auteurs ont étudié les produits d'oxydation et d'hydrogénation des bases de quinoléine. On a réussi à préparer une oxyquinoléine par un procédé semblable à celui qui fournit les phénols aromatiques. D'intéressants développements ont montré que cette oxyquinoléine présente une grande analogie avec les naphtols. Gréville Williams ([2]) a réalisé la transformation polymérique de la quinoléine et de la lépidine en

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLV, p. 488.
([2]) *Chemical News*, t. XXXVII, p. 85.

traitant ces bases par le sodium, comme l'avait fait Anderson pour les bases pyridiques.

D'après les travaux de Williams, Wischnegradsky, La Coste, Claus, etc., on sait que les bases de quinoléine sont comme les bases pyridiques des amines tertiaires. Wurtz ([2]) vient de montrer que la quinoléine s'unit à la chlorhydrine du glycol pour former une véritable névrine quinoléique. La quinoléine se combine également avec le bromure d'éthylène [Berend] ([3]).

Mais, au milieu de tant de travaux, ce sont les synthèses de la quinoléine et de la lépidine qui nous paraissent surtout dignes de fixer l'attention, moins peut-être à cause du jour qu'elles ont jeté sur la constitution de ces bases qu'en raison des analogies remarquables qu'elles ont révélées.

Je vais exposer cet ensemble de travaux, après avoir indiqué brièvement les modes de formation de la quinoléine.

II. — Modes de formation de la quinoléine.

On sait aujourd'hui que la quinoléine prend naissance :

1° Dans la distillation de la cinchonine, de la quinine, de la cinchonidine, de la quinidine, de la strychnine et de la brucine, avec un excès de potasse caustique (Gerhardt);

2° Dans la formation du *Stuppfett,* produit gras provenant du traitement des minerais de mercure dans les fours spéciaux (Schmidt et Goldschmiedt) ([3]);

3° Dans l'action de la chaux sur la berbérine (Boedeker) ([4]);

([1]) *Bull. Soc. chim.,* t. XXXVII, p. 194.
([2]) *Deutsche chem. Gesellschaft,* t. XIV, p. 1349.
([3]) *Monatshefte für Chemie,* t. II, p. 1.
([4]) *Annalen der Chem. un Pharm.,* t. LXIX, p.

4° Dans la distillation sèche de l'acide trigénique (Liebig);

5° Dans la réaction de la chaux sur la thialdine (Liebig et Wöhler);

6° Dans l'électrolyse de l'azotate de cinchonine (Babo);

7° Dans la distillation sèche de l'acroléine-aniline (Kœnigs) (1);

8° Dans la décomposition pyrogénée de l'acridate de calcium (Graebe et Caro) (2);

9° Dans la distillation du chlorhydrate d'acide aniluvitonique avec la chaux sodée (Böttinger) (3);

10° Dans la distillation de l'acide cynurénique de Liebig en présence de la poudre de zinc et dans un courant d'hydrogène (Kretschy) (4).

III. — Synthèse des bases de quinoléine.

Les premières synthèses de la quinoléine sont dues à Kœnigs et à Baeyer (5).

Kœrner avait émis l'opinion que la quinoléine est une naphtaline dans laquelle un des groupes (CH) est remplacé par un atome d'azote. Kœnigs, adoptant cette idée et se fondant sur la synthèse de la naphtaline, réalisée par Aronheim en partant du phénylbutylène, fit passer des vapeurs d'allylaniline sur de l'oxyde de plomb chauffé au rouge,

$$\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^3H^5 \\ H \end{matrix}\right\} Az + 2PbO = 2Pb + 2H^2O + \begin{matrix} C^6H^4 \\ C^3H^3 \end{matrix} \Big\rangle Az.$$

La quinoléine fut isolée en distillant le produit brut avec de l'eau.

(1) *Deutche chem. Gesellschaft*, t. XIII, p. 911.
(2) *Ibid.*, t. XIII, p. 99.
(3) *Ibid.*, t. XIII, p. 2165.
(4) *Ibid.*, t. XII, p. 1673.
(5) *Ibid.*, t. XII, p. 453.

Par l'action à 140° du perchlorure de phosphore sur l'hydrocarbostyrile, Baeyer ([1]) obtint une quinoléine dichlorée; ce composé, traité en solution alcoolique par l'amalgame de sodium, fut converti en quinoléine. Pour Baeyer, la formation de la quinoléine dichlorée se fait en trois phases : production d'un chlorure d'imide; substitution d'un atome de chlore à un atome d'hydrogène dans la chaîne latérale, et élimination de deux atomes d'hydrogène. De là, pour la quinoléine dichlorée, l'une des deux formules suivantes :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} CCl = CH \\ \quad\;\; | \\ Az = CCl \end{array} \right. \quad \text{ou} \quad C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} CH = CCl \\ \quad\;\; | \\ Az = CCl \end{array} \right.$$

et, pour la quinoléine, la formule de constitution

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} CH = CH \\ \quad\;\; | \\ Az = CH \end{array} \right.$$

Baeyer et Jackson ([2]) ont effectué par le même procédé la synthèse d'une base en $C^{11}H^{11}Az$, identique ou isomérique avec la cryptidine. Partant du dérivé de l'acide phénylangélique (acide éthylphénylacrylique de Fittig), analogue à l'hydrocarbostyrile, les auteurs ont obtenu un dérivé monochloré $C^{11}H^{10}AzCl$ par l'action du perchlorure de phosphore. L'acide iodhydrique a transformé ce composé en éthylquinoléine

$$C^9H^6(C^2H^5)Az = C^{11}H^{11}Az.$$

La synthèse de Baeyer établit un rapport inattendu entre la quinoléine, la coumarine et l'indol. Depuis longtemps, en effet, Baeyer avait montré l'analogie constante qui existe entre la coumarine et le carbostyrile ([3]). La cou-

([1]) *Deutsche chem. Gesellschaft*, t. XII, p. 1320.

([2]) *Ibid.*, t. XIII, p. 113.

([3]) Les prévisions de Baeyer viennent d'être confirmées par Tiemann et Oppermann (*Deutsch. chem. Ges.*, t. XIII, p. 2056); par l'action de l'ammo-

marine dérive par simple déshydratation de l'acide ortho-coumarique

$$C^6H^4 \begin{cases} CH = CH - CO\,OH \\ OH. \end{cases}$$

Elle possède donc la constitution

$$C^6H^4 \begin{cases} CH = CH \\ \quad | \\ O - CO. \end{cases}$$

Le carbostyrile dérive de la même manière de l'acide ortho-amidocinnamique

$$C^6H^4 \begin{cases} CH = CH - CO\,OH \\ AzH^2 \end{cases} - H^2O = C^6H^4 \begin{cases} CH = CH \\ \quad | \\ AzH - CO. \end{cases}$$

Se fondant sur la facile décomposition de la quinoléine monochlorée par l'eau à 120°, Friedlander et Ostermaier ont considéré tout récemment le carbostyrile comme une oxyquinoléine, et lui ont attribué la formule

$$C^6H^4 \begin{cases} CH = CH \\ \quad | \\ Az = C(OH) \end{cases}$$

(*Deutsche chem. Ges.*, t. XIV, p. 1881, et t. XV, p. 332).

De même, l'hydrocarbostyrile sera

$$C^6H^4 \begin{cases} CH^2 - CH^2 \\ \quad | \\ AzH - CO \end{cases} \quad ou \quad C^6H^4 \begin{cases} CH^2 - CH \\ \quad | \\ AzH - C(OH) \end{cases}$$

Nous venons de voir comment Baeyer a été amené à attribuer à la quinoléine une formule du même type.

L'indol, en sa qualité de dérivé de l'acide orthonitro-cinnamique

$$C^6H^4 \begin{cases} CH = CH.CO.OH \\ AzO^2 \end{cases} = C^6H^4 \begin{cases} CH^2 \\ Az \end{cases} CH + CO^2 + O^2,$$

---

niaque sous pression et à haute température sur la coumarine, ces savants ont obtenu une certaine quantité de carbostyrile.

peut être rapproché du carbostyrile, et, par suite, de la coumarine et de la quinoléine, quoique le rapport soit plus éloigné. Dewar avait déjà considéré l'indol comme étant à la quinoléine ce qu'est le pyrrol à la pyridine.

La synthèse de la quinoléine de Graebe et Caro tend à justifier le rapprochement que nous venons de signaler. Suivant ces auteurs, il y a formation simultanée de quinoléine et d'indol en quantité assez notable, dans la distillation de l'acide acridique avec la chaux vive.

D'après Graebe, on obtient une anthracène-quinoléine en chauffant un mélange de glycérine et de nitro-alizarine. Skraup ([1]), se basant sur cette expérience, chauffa un mélange d'acide sulfurique, de glycérine et de nitro-benzine ou d'aniline, et obtint une quantité notable de quinoléine. En substituant, dans cette réaction, les nitrotoluènes et les toluidines à la nitrobenzine et à l'aniline, Skraup isola des méthylquinoléines isomériques avec les lépidines, à cause de la position du groupe (CH^3), qu'il supposa fixé au noyau benzénique.

La synthèse d'une lépidine a été exécutée par Dœbner et de Miller ([2]), en chauffant un mélange d'aniline, de nitrobenzine, d'acide sulfurique et de glycol ou de paraldéhyde. Ils expliquent cette réaction complexe par les équations suivantes :

$$C^6H^7Az + 2(C^2H^6O^2) + O = C^{10}H^9Az + 5H^2O,$$
$$C^6H^7Az + 2(C^2H^4O) + O = C^{10}H^9Az + 3H^2O.$$

S'il faut en croire Kœnigs ([3]), la réaction de Skraup s'explique par la formation d'acroléine-aniline ; celle-ci est oxydée par la nitrobenzine et il se forme de la quinoléine.

Quant au résidu de la nitrobenzine ($C^6H^5 - Az =$), il

([1]) *Monatshefte für Chemie,* t. I, p. 316, et t. II, p. 139-171.
([2]) *Deutsche chem. Gesellschaft,* t. XIV, p. 2812.
([3]) *Deutsch. chem. Ges.,* t. XIII, p. 911.

s'unirait à l'acroléine avec séparation d'eau pour produire une nouvelle quantité de quinoléine

$$\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^3H^4O \end{matrix}\right\} Az = \begin{matrix} C^6H^4 \\ C^3H^3 \end{matrix} \Big> Az + H^2O.$$

On peut admettre aussi que l'acide sulfurique en excès déshydrate l'acroléine-aniline.

J'examinerai les conséquences que l'on peut tirer de cet ensemble de travaux, lorsque j'étudierai la quinoléine au point de vue de la constitution.

IV. — Produits d'oxydation des bases de quinoléine.

Les bases de quinoléine fournissent à l'oxydation des acides carbopyridiques et principalement des acides di et tricarbonés. Le fait de la production de ces acides établit un rapport intéressant entre les bases de quinoléine, les bases pyridiques et la plupart des alcaloïdes oxygénés. On sait que la quinine, la cinchonine, leurs isomères, etc. donnent des acides di ou tricarbopyridiques sous l'influence des oxydants.

V. — Produits d'hydrogénation des bases de quinoléine.

La synthèse des bases hydroquinoléiques a été effectuée par Wischnegradsky (1); en soumettant la quinoléine pure à l'action réductrice de l'étain et de l'acide chlorhydrique, il a obtenu une tétrahydroquinoléine $C^9H^{11}Az$, bouillant vers 245°. Kœnigs (2) a réussi à isoler une tétrahydrodiquinoléine $C^{18}H^{18}Az^2$, en chauffant au bain-marie un mélange de quinoléine, de poudre de zinc et d'ammo-

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIV, p. 340.
(2) *Deutsche chem. Gesellschaft*, t. XIV, p. 98.



niaque. Jackson ([1]) a préparé depuis une tétrahydrométhylquinoléine $C^{10}H^{13}Az$.

Les tétrahydroquinoléines sont des amines secondaires.

Les bases de quinoléine fixent donc, en général, quatre atomes d'hydrogène comme la naphtaline.

VI. — De l'action physiologique des bases de quinoléine.

L'action physiologique de la quinoléine a d'abord été étudiée par M. le Dr Sakowsky ([2]). Ce savant reconnut les propriétés antipyrétiques de la base et proposa de l'employer dans les cas de fièvre intermittente. Selon Donath ([3]), la quinoléine et son chlorhydrate possèdent des propriétés non seulement antipyrétiques, mais antiseptiques. Le tartrate peut être administré à l'intérieur à la dose de 1gr à 2gr sans qu'on ait à craindre aucun phénomène d'intoxication. Ce sel est même employé dans certains services médicaux de Russie et d'Allemagne comme succédané du sulfate de quinine.

VII. — De l'isomérie entre la leucoline et la quinoléine.

Cette isomérie, selon Greville Williams, repose uniquement sur les deux caractères suivants :

1° La leucoline ne donne pas de bichromate cristallisé avec l'acide chromique;

2° Par l'action de l'iodure d'amyle et de l'ammoniaque, la même base ne se transforme pas en *cyanine*,

---

([1]) *Deutsche chem. Gesellschaft*, t. XIV, p. 889.

([2]) *Ibid.*, t. XIII, p. 2319.

([3]) *Ibid.*, t. XIV, p. 178 et 1769.

matière colorante bleue, à laquelle G. Williams a assigné le mode de formation suivant :

$$2\left[\begin{matrix} C^9H^7 \\ C^5H^{11} \end{matrix}\right\} AzI \Big] + KHO = KI + H^2O + \left\{\begin{matrix} (C^9H^7C^9H^7)^{IV} \\ C^5H^{10}I \\ C^5H^{11} \end{matrix}\right\} Az^2.$$

D'après les récents travaux de Kœnigs (¹) et de Hoogewerf et van Dorp (²), la quinoléine et la leucoline, lorsqu'on les oxyde par une solution bouillante de permanganate de potassium, donnent deux acides dicarbopyridiques fusibles, l'un à 220° (Weidel et Herzig), l'autre à 222°-225°. L'écart entre les deux points de fusion est si faible qu'il est permis de n'en point tenir compte et de considérer les deux acides comme identiques. Ce résultat est de la plus haute importance, car il remet en question l'isomérie entre la série du leucol et la série de la quinoléine. Le premier caractère différentiel invoqué par Gr. Williams nous semble insuffisant; quant à la valeur du deuxième, elle est incontestablement diminuée par le résultat dû aux recherches de Kœnigs, de Hoogewerf et de van Dorp. Sans doute, ce résultat a besoin d'être confirmé par l'étude comparative des propriétés des deux acides dicarbopyridiques, mais la question de l'isomérie entre la leucoline et la quinoléine est aujourd'hui une question ouverte.

DEUXIÈME PARTIE.

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES.

Ces recherches ont été commencées en 1879. Interrompues par d'autres travaux, elles ont été reprises en 1880.

La formation simultanée de deux collidines isomé-

(¹) *Deutsche chem. Gesellschaft*, t. XIV, p. 983.

(²) *Ibid.*, t. XII, p. 747.

riques dans l'huile de Dippel permettait de penser qu'il se produirait également des isomères dans la réaction de la potasse caustique sur la cinchonine et sur les alcaloïdes fixes en général.

L'étude détaillée de la quinoléine brute provenant de la cinchonine et de celle que fournit la brucine a justifié cette manière de voir.

J'ai soumis à la distillation fractionnée, d'abord 500^{gr}, puis $2^{kg},900$ d'huiles de quinoléine. En même temps, j'ai recherché quelles étaient les conditions les plus favorables à l'obtention des bases pyridiques qui se forment à côté des bases de quinoléine. Voici les proportions que je crois pouvoir indiquer; ce sont, d'ailleurs, à peu de chose près, celles qui sont employées dans la préparation industrielle de la quinoléine brute.

On mélange 1 partie de cinchonine avec 3 parties de potasse caustique en plaques, puis on distille jusqu'à l'apparition d'épaisses fumées blanches; il passe à la distillation des huiles et un liquide aqueux. On sépare au moyen de la potasse les alcaloïdes dissous dans l'eau. Finalement, on obtient une huile brune très foncée, que l'on rectifie une dernière fois. La quinoléine brute commence à bouillir vers 90°; dès que l'on chauffe, il se dégage de l'ammoniaque.

On a divisé les $3^{kg},400$ de quinoléine brute en 3 portions qu'on a distillées de manière à isoler les fractions suivantes :

90°-110°	110°-130°	130°-160°	160-175°
175°-190°	190°-205°	205°-220°	

Jusqu'à cette température on s'est servi d'un appareil à trois boules Le Bel-Henninger. A partir de 220°, on a pris un appareil à trois boules plus petit, et l'on a recueilli les fractions

220°-230° 230°-235° 235°-250°

On a fractionné à part, et sans se servir d'appareil à boules, les bases supérieures (lépidine, dispoline, etc.). On a pris les fractions

250°-270° 270°-290° 290°-320°

en distillant sous pression réduite, afin d'éviter toute décomposition. Après dix séries de fractionnements, on a isolé les fractions suivantes, afin de les soumettre à une étude approfondie :

164°-170°	170°-175°	175°-185°	185°-190°	190°-200°
200°-205°	205°-215°	215°-221°	221°-225°	225°-230°

Les fractions

170°-175° 185°-190° 200°-205°

ont été mises à part. On a reconnu la nécessité de les sacrifier pour obtenir des produits plus purs. Bien que les bases pyridiques de la quinoléine brute puissent être beaucoup plus facilement séparées par la distillation que les bases du goudron de houille et de l'huile de Dippel, elles montrent cependant les unes pour les autres une adhérence remarquable qui ne se laisse jamais entièrement vaincre.

Voici les rendements obtenus : la lutidine bouillant à 165° et la collidine bouillant à 195° se forment en quantités à peu près égales. La fraction (175°-185°) qui renferme l'α-collidine est environ le tiers de celle qui contient la lutidine. On a isolé ainsi 180gr de lutidine et 65gr d'α-collidine (passant de 178° à 183°). La fraction 205°-215° pesait 50gr; mais, ainsi que nous l'avons reconnu plus tard, elle contenait un mélange de bases encore plus adhérentes les unes aux autres que les bases pyridiques. Nous reviendrons dans un autre Chapitre sur la distillation fractionnée des bases bouillant au-dessus de 200°.

Les fractions renfermant les bases pyridiques augmentaient d'une manière notable à partir de 160°. Les fractions inférieures contenaient infiniment moins de matière, comme on le verra.

Vers 205°, l'odeur pyridique s'affaiblit, et l'on perçoit bientôt une odeur plus pénétrante et plus désagréable, qui est celle des bases de quinoléine. Cette odeur varie peu de 205° à 300° et au-dessus. Quant à l'odeur des fractions renfermant les bases pyridiques, elle se modifiait suivant que l'une ou l'autre des nouvelles bases se trouvait en présence. Je ferai remarquer que l'odeur de la fraction 205°-215° avait beaucoup d'analogie avec celle de l'indol. Avec un peu d'habitude, il est facile de reconnaître à l'odeur chacune des bases de la quinoléine brute. Pendant les distillations, on n'éprouvait aucun phénomène physiologique; mais, après chaque série de fractionnements, on souffrait d'un assez violent mal de tête, accompagné parfois de vertige, et presque toujours suivi de somnolence. Ce sont ces effets observés sur moi-même qui m'ont engagé à étudier l'action physiologique des bases de la quinoléine brute.

Ces phénomènes n'ont jamais été de bien longue durée: le grand air suffisait généralement à dissiper le malaise éprouvé.

I. — Examen des premières fractions.

Première fraction 90°-110°. — Cette fraction était aqueuse; elle a été recueillie dans un matras entouré d'un mélange de glace pilée et de sel. Elle contenait une base d'odeur forte et désagréable. On l'a saturée par l'acide chlorhydrique, et on a transformé le chlorhydrate en chloroplatinate; ce dernier sel s'est déposé lentement. Après une cristallisation dans l'eau bouillante, il se présentait sous la forme de paillettes brunâtres. Il a été analysé dans

cet état, après avoir été desséché pendant deux heures à 100°.

Matière	0gr,3915
Platine	0gr,161

soit

Pt pour 100	41,12

Après trois cristallisations dans l'eau chaude, il s'est déposé sous la forme de belles paillettes brillantes, d'un jaune orangé, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

L'analyse a fourni les nombres suivants :

		gr
I.	Matière	0,4161
	Platine	0,1718
II.	Matière	0,476
	Acide carbonique	0,930
	Eau	0,109

	Trouvé pour 100. I.	Trouvé pour 100. II.	$(CH^5Az, HCl)^2 + PtCl^4$.
C	»	5,31	5,07
H	»	2,55	2,53
Pt.	41,05	»	41,56

Pendant les calcinations du sel, on a observé la formation d'un sublimé blanc qui a disparu lorsque la température a été portée au rouge. En même temps, il s'est dégagé une odeur entièrement différente de l'odeur pyridique. La quantité de chloroplatinate obtenue correspondait à 1gr de base environ. Ainsi que nous l'avons fait remarquer, cette base était dissoute dans l'eau; il est très probable que la plus grande partie s'en est perdue pendant la distillation de la cinchonine.

Les analyses et les propriétés du chloroplatinate ne laissent subsister aucun doute sur la nature de la base contenue dans la première fraction. Cette base est la méthylamine, et elle constitue l'un des produits de l'action

de la potasse caustique sur la cinchonine. On sait que la même base prend naissance lorsqu'on fait agir la potasse caustique sur la caféine (Wurtz) et sur la codéine (Anderson).

Deuxième fraction. — Cette fraction était très peu abondante ; elle renfermait encore de l'eau et une petite quantité d'une base douée d'odeur pyridique, insoluble dans l'eau, soluble dans un excès d'acide chlorhydrique. Le chlorhydrate a été abandonné dans le vide sec ; au bout de quelques jours on a obtenu de petits cristaux lamelleux très déliquescents. Le chlorhydrate a été transformé en chloroplatinate. Ce sel s'est déposé assez rapidement : il constituait une poudre cristalline jaune. Les eaux mères ont laissé déposer un mélange de fines paillettes jaunes et de quelques paillettes d'un rouge orangé, fait sur lequel j'aurai à revenir.

Après deux cristallisations dans l'eau tiède, ce sel a donné les nombres suivants à l'analyse :

Matière..................	$0^{gr},4115$
Platine..................	$0^{gr},128$

	Trouvé pour 100.	$(C^7H^9AzHCl)^2+PtCl^4$.
Pt..............	31,10	31,47

Pendant la calcination, le chloroplatinate jaune s'est comporté comme un sel pyridique; il a d'abord fondu, puis il a dégagé l'odeur pyridique. La base contenue dans la deuxième fraction présente donc la composition de la lutidine.

Troisième fraction 130°-160°. — Cette fraction a été laissée pendant vingt-quatre heures en contact avec des fragments de potasse caustique préalablement fondue.

(1) Elle est identique avec la lutidine contenue dans la fraction suivante, et a été entraînée à la distillation.

Décantée, elle a été rectifiée à part : quelques gouttes passaient de 130° à 150°, et le thermomètre s'est élevé très lentement de 150° à 160°; à cette température, il ne restait plus de liquide dans le ballon. Cette dernière fraction contenait environ 3gr d'une base douée d'odeur pyridique, insoluble dans l'eau; elle a été transformée en chlorhydrate, puis en un sel de platine qui a été purifié et analysé :

		gr
I.	Matière	0,3268
	Platine	0,102
II.	Matière	0,3390
	Platine	0,106
III.	Matière	0,335
	Acide carbonique	0,327
	Eau	0,103

	Trouvé pour 100.			
	I.	II.	III.	$(C^7H^9Az.HCl)^2+PtCl^4$.
C	»	»	26,62	26,84
H	»	»	3,41	3,20
Pt	31,21	31,27	»	31,47

La base est donc une lutidine : elle est très probablement identique avec la lutidine d'Anderson ; mais elle est contenue en quantité si minime dans la quinoléine brute qu'il m'a été impossible de comparer d'une manière complète les propriétés des deux bases et de leurs sels. On comprendra que j'annonce cette identité avec une certaine réserve. Le chloroplatinate de la lutidine contenue dans la fraction 130°-160° est jaune d'or; tandis que celui de la lutidine bouillant à 165°-166° est rouge orangé. Pensant qu'il pouvait être resté un peu de cette dernière lutidine dans la fraction, j'ai lavé à l'eau, puis à l'alcool fort, le chloroplatinate jaune. Le lendemain, il s'est déposé une très petite quantité d'un sel rouge orangé ; l'eau mère

alcoolique, évaporée au tiers, a laissé déposer de petits cristaux jaunes mélangés de quelques paillettes rouges.

La deuxième et la troisième fraction contenaient donc toutes deux une très faible proportion de la lutidine supérieure. Ce fait s'explique facilement; en effet, les premières fractions étaient très petites, comparées à la fraction 160°–175° qui renfermait à elle seule 145^{gr} de matière au bout de quatre fractionnements. De plus, ces premières fractions étaient encore aqueuses et les deux bases ont été entraînées à la distillation. Le sel rouge a été séparé du sel jaune et analysé :

Matière....................	$0^{gr},1630$
Platine....................	$0^{gr},0509$

	Trouvé pour 100.	$(C^7H^9AzHCl)^2+PtCl^4$.
Pt..............	31,23	31,47

La séparation des deux sels a pu être effectuée au moyen de l'eau tiède dans laquelle le sel rouge était plus soluble que le sel jaune. J'ai observé aussi que l'alcool à 90° dissolvait une quantité du sel rouge notablement plus grande.

Après les analyses, il ne m'est pas resté assez des deux chloroplatinates pour déterminer exactement leurs coefficients de solubilités. Toujours est-il que ces solubilités étaient différentes.

Enfin, j'ai soigneusement rectifié la fraction passant de 160° à 165°; je l'ai traitée par l'acide chlorhydrique, puis par le chlorure de platine. Il s'est déposé bientôt un mélange de paillettes jaunes et de paillettes d'un rouge orangé; on les distinguait facilement en les examinant à la loupe.

Ainsi, deux lutidines prennent naissance dans la distillation de la cinchonine avec la potasse, et l'on pourra

séparer ces deux bases par la distillation fractionnée, à condition d'employer une quantité de quinoléine brute assez grande. Les lutidines contenues dans le goudron animal ne peuvent être séparées par le même moyen (Weidel, Herzig).

La fraction bouillant de 160° à 165°, que Greville Williams a isolée dans la distillation de la quinoléine brute, renfermait un mélange des deux lutidines ([1]). Le même auteur a signalé la présence de la pyridine et de la picoline dans les premières fractions des huiles de quinoléine ([2]). On voit que je n'ai rencontré ni l'une ni l'autre de ces deux bases, qui sont faciles à distinguer de la lutidine par leur grande solubilité dans l'eau. Je n'ai pas non plus trouvé de pyrrol.

A côté des lutidines dont je viens de signaler l'isomérie, il s'est formé une très petite quantité de produits neutres. Je les ai isolés en épuisant par l'éther la solution chlorhydrique très acide des bases pyridiques. Desséchés sur le chlorure de calcium, puis distillés, ces produits ont fourni les fractions suivantes :

115°-130° 130°-140° 140°-150° 150°-165°

Les trois dernières fractions ne contenaient que quelques gouttes de liquide et n'ont pu être examinées. Elles étaient neutres, insolubles dans l'eau, et possédaient une odeur éthérée assez forte.

La première fraction passant de 115° à 130° était douée d'une odeur de fruit douce et agréable. Le liquide était très mobile, incolore, insoluble dans l'eau; il ne se combinait pas avec le bisulfite de sodium, même au bout de plusieurs jours. A la distillation, quelques gouttes seulement passaient de 115° à 122°; à 124°, on a remarqué un

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XLV, p. 488.
([2]) *Dictionnaire de Chimie*, articles *Pyridine* et *Picoline*. — *Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, 2ᵉ Partie, t. XXI, p. 313.

point d'arrêt du thermomètre; on a analysé ce liquide, après l'avoir desséché sur le chlorure de calcium.

	gr
Matière....................	0,3701
Acide carbonique...........	0,868
Eau........................	0,364

soit, en centièmes,

C..........................	63,96
H..........................	10,93

Les rapports trouvés entre le carbone, l'hydrogène et l'oxygène, sont conformes à ceux qu'exige la formule des éthers de la série grasse :

	Éthers en $C^6H^{12}O^2$.	Éthers en $C^7H^{14}O^2$.
C pour 100.............	62,07	64,61
H pour 100.............	10,34	10,78

On a donc eu affaire à un éther en $C^7H^{14}O^2$, mélangé sans doute d'une très petite quantité d'un éther en $C^6H^{12}O^2$.

Un dosage d'azote a montré que la substance étudiée n'était pas azotée; en effet, 0^{gr},2520 de matière ont donné 1^{cc} d'azote seulement.

Le liquide a été ensuite saponifié; pour cela, on l'a chauffé à 110° en tube scellé avec une lessive de potasse. On a pu constater dans cette expérience la formation de l'acide acétique; le liquide surnageant, qui était doué d'une odeur pénétrante, a été perdu.

Mais, si l'on s'en rapporte au point d'ébullition (124°), à l'analyse et à l'ensemble des caractères plus haut mentionnés, on voit que l'éther en question était l'acétate d'amyle.

Quatrième fraction : 164°-170°. — Cette fraction était très abondante, ainsi que les fractions suivantes. Les produits bruts de la distillation fractionnée des huiles de

quinoléine sont colorés en jaune; ils contiennent une substance étrangère, très adhérente, dont il est très difficile de les débarrasser. J'ai donc cherché à purifier les fractions dont l'étude va nous occuper maintenant. Le procédé suivant fournit un excellent moyen de les obtenir pures.

On traite par un grand excès d'acide chlorhydrique étendu; on épuise deux ou trois fois la solution limpide par l'éther; on décompose par un excès de lessive de potasse concentrée, et on agite de nouveau avec l'éther. Le tout est séché sur la potasse caustique, puis distillé. En général, il est bon de répéter ce traitement plusieurs fois.

La fraction 164°-170° contient une base possédant également la composition d'une lutidine. Cette base bout d'une manière constante à 165°-166° (non corrigé), sous une pression de $0^{m},763$. A l'état de pureté, elle constitue un liquide incolore, mobile, réfringent, très hygroscopique, d'une odeur spéciale et d'une saveur brûlante. Elle se colore rapidement en jaune au contact de l'air et à la lumière. Elle distille sans décomposition, mais on observe qu'il reste dans le ballon, à la fin de la distillation, un produit basique foncé, assez épais, résultant sans doute d'une polymérisation partielle de la base. Sa densité à 0° est de 0,95935. Elle est presque insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther.

La densité de vapeur a été déterminée au moyen de l'appareil de V. Meyer :

Pression barométrique......	763^{mm}
Température	+ 14°
Volume (mesuré directement).	$18^{cc},3$
Poids de la matière	$0^{gr},085$

Densité calculée pour la formule C^7H^9Az.	Densité trouvée.
3,70	3,81

L'analyse a donné :

I.	Matière....................	0gr,3148
	Acide carbonique...........	0,904
	Eau	0,249
II.	Matière....................	0,2504
	Acide carbonique...........	0,7186
	Eau	0,1985
III.	Matière....................	0,264
	Acide carbonique...........	0,7589
	Eau	0,2114
IV.	Matière....................	0,214
	Volume de l'azote à 16° et sous 754mm de pression....	24cc
V.	Matière....................	0gr,177
	Volume de l'azote à 17° et sous 759mm de pression....	19cc,7

soit, en centièmes,

	Trouvé.					Théorie pour C^7H^9Az.
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C.......	78,32	78,27	78,40	»	»	78,50
H.......	8,78	8,80	8,90	»	»	8,42
Az......	»	»	»	12,97	12,90	13,08

Le chlorhydrate C^7H^9AzHCl se présente sous la forme de cristaux blancs, lamelleux; il est excessivement déliquescent.

Analyses.

I.	Matière....................	0gr,223
	Chlorure d'argent..........	0,2256
II.	Matière....................	0,300
	Acide carbonique...........	0,640
	Eau	0,198

	Trouvé.		Théorie pour C^7H^9AzHCl.
	I.	II.	
C..............	»	58,20	58,53
H..............	»	7,33	6,96
Cl..............	24,72	»	24,74

Le bromhydrate C^7H^9Az, HBr constitue de petits cristaux blancs; il est aussi très déliquescent, un peu moins cependant que le chlorhydrate, qui se liquéfie presque instantanément à l'air.

Analyses.

		gr
I.	Matière	0,4917
	Bromure d'argent	0,490
II.	Matière	0,243
	Bromure d'argent	0,2435
III.	Matière	0,400
	Acide carbonique	0,6515
	Eau	0,2020

	Trouvé.			Théorie pour
	I.	II.	III.	C^7H^9Az, HBr.
C	»	»	44,42	44,68
H	»	»	5,60	5,32
Br	42,36	42,64	»	42,55

Le chloroplatinate, qui cristallise en belles paillettes d'un rouge orangé, a donné :

		gr
I.	Matière	0,3206
	Platine	0,1005
II.	Matière	0,4350
	Platine	0,1365

ou, en centièmes,

	Trouvé.		
	I.	II.	$(C^7H^9Az, HCl)^2 + PtCl^4$.
Pt	31,35	31,38	31,47

Le chloroplatinate de β-lutidine est modifié par l'eau chaude qui lui fait perdre 2^{mol} d'acide chlorhydrique : le *chloroplatinite* ainsi formé cristallise en petites paillettes d'un jaune clair dont la composition est exprimée par la formule

$$PtCl^2 \begin{cases} C^7H^9AzCl \\ C^7H^9AzCl. \end{cases}$$

Analyse.

Matière	$0^{gr},3310$
Platine.....................	$0^{gr},1173$

	Trouvé.	$PtCl^2(C^7H^9AzCl)^2$.
Pt pour 100	35,45	35,62

Le chloraurate de lutidine est en belles paillettes d'un jaune vif.

Analyse.

Matière	$0^{gr},296$
Or..........................	$0^{gr},1277$

	Trouvé.	$C^7H^9Az, HCl + AuCl^3$.
Au pour 100	43,20	44,00

Anderson (1) a montré que les chloroplatinates des bases pyridiques jouissent de la curieuse propriété de perdre 2^{mol} d'acide chlorhydrique par l'ébullition prolongée de leurs solutions aqueuses. Les sels ainsi obtenus présentent une composition exprimée par la formule générale

$$(C^nH^{2n-5}AzCl)^2 + PtCl^2.$$

Lorsque l'ébullition n'a pas été de longue durée, il se forme des sels doubles qui constituent de véritables combinaisons du chloroplatinate normal avec le chloroplatinate modifié ou chloroplatinite

$$(C^nH^{2n-5}Az, HCl)^2 + PtCl^4 + (C^nH^{2n-5}AzCl)^2, PtCl^2.$$

J'ai observé que les sels d'or de la β-lutidine peuvent subir des modifications semblables. Cette propriété, regardée jusqu'ici comme caractéristique des sels de platine, est donc commune aux chloraurates et aux chloroplatinates. Voici dans quelles conditions ces modifications se produisent.

On mélange deux solutions bouillantes de chlorhydrate de lutidine et de chlorure d'or ; un composé rouge foncé se

(1) *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XCVI, p. 200.

précipite immédiatement. On fait bouillir seulement jusqu'à dissolution complète et bientôt on voit se déposer un sel nouveau. Ce sel cristallise en petites paillettes rouges à reflets dorés, tandis que le chloraurate normal se présente sous la forme de belles paillettes d'un jaune éclatant. L'analyse a conduit à la formule du sel double

$$C^7H^9AzHCl, AuCl^3 + (C^7H^9Az.Cl)^2, AuCl.$$

Dosages d'or.

		gr
I.	Matière	0,265
	Or	0,1074
II.	Matière	0,231
	Or	0,0939

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Théorie pour $C^7H^9Az, HCl, AuCl^3 + (C^7H^9Az)^2, AuCl^3$.
Au pour 100....	40,54	40,65	40,78

En prolongeant l'ébullition, j'ai obtenu quelques décigrammes d'une poudre cristalline d'un rouge foncé. Ce sel ne s'est déposé qu'au bout de plusieurs jours; sa composition s'approche de la formule $(C^7H^9Az)^2, AuCl^3$, ainsi que le prouvent les analyses. Mais je n'ai pas réussi à le séparer complètement du sel double qui semble se former avec le plus de facilité. L'excès d'or et de chlore trouvé indique la présence de ce dernier sel :

		gr
I.	Matière	0,214
	Or	0,0817
II.	Matière	0,2045
	Chlorure d'argent	0,1724

	Trouvé.	Théorie pour $AuCl^3, (C^7H^9Az)^2$.
Au pour 100	38,17	38,00
Cl »	20,85	20,60

Les nouveaux sels correspondent au sel double d'Anderson

$$(C^7H^9Az, HCl)^2, PtCl^4 + (C^7H^9AzCl)^2, PtCl^2,$$

et au chloroplatinite

$$PtCl^2 \begin{cases} C^7H^9AzCl \\ C^7H^9AzCl \end{cases}$$

que l'on peut considérer aussi comme une combinaison de chlorure platinique et de la base $PtCl^4, (C^7H^9Az)^2$, en admettant que l'eau bouillante enlève les 2^{mol} d'acide chlorhydrique aux 2^{mol} de chlorhydrate de lutidine.

Dewar (¹) a obtenu également deux combinaisons platiniques curieuses en étudiant les sels de la picoline.

L'une de ces combinaisons a pour formule

$$(C^6H^7Az)^2 + PtCl^4$$

et peut être envisagée, selon l'auteur, comme une combinaison de 2^{mol} de base avec 1^{mol} de chlorure platinique.

L'autre sel

$$C^6H^7Az + PtCl^4$$

résulterait, d'après Dewar, de la combinaison d'une seule molécule de base avec 1^{mol} de tétrachlorure de platine. Je n'ai jamais obtenu une combinaison analogue entre la lutidine et le chlorure de platine.

Cinquième fraction 170°-175°. — Cette fraction contient un mélange de la lutidine que nous venons d'étudier (appelée β-*lutidine* par Dewar) et d'α-collidine.

Sixième fraction 175°-185°. — C'est dans cette fraction que se trouve la première collidine ou α-collidine dérivée de la cinchonine. Dans la nombreuse série de fractionnements que j'ai faits, j'ai toujours remarqué un point d'arrêt au thermomètre entre 179° et 181°. L'α-collidine

(¹) *Association française pour l'avancement des Sciences* (1877), p. 349.

bout donc, à peu de chose près, à la même température que la collidine découverte par Anderson dans l'huile de Dippel. Rappelons que Greville Williams, pour distinguer la collidine de la cinchonine de celle du goudron d'os, avait nommé la première de ces bases *β-collidine* et la seconde *α-collidine*. Nous appellerons α-collidine celle qui bout à 179°-181°, et β-collidine celle dont le point d'ébullition est situé à 195°-196°, et qui est contenue dans la fraction 190°-200° de la quinoléine brute (voir *huitième fraction*).

Septième fraction 185°-190°. — Cette fraction a été prise pour séparer complètement les deux collidines. L'analyse a donné des nombres conduisant à la formule de la collidine; mais, en préparant une certaine quantité de chloroplatinate, il m'a été facile de distinguer à la loupe et au microscope le mélange de deux sels. Le chloroplatinate d'α-collidine est en effet jaune, tandis que le chloroplatinate de β-collidine est d'un rouge orangé foncé. J'ai donc pu vérifier directement la présence des deux bases dans la fraction 185°-190°, comme j'avais pu le faire pour la fraction 160°-165°, qui contenait le mélange des deux lutidines.

Huitième fraction 190°-200°. — J'ai purifié cette fraction, avant de la soumettre à l'analyse, en employant le procédé qui m'avait servi à obtenir la β-lutidine à l'état de pureté. L'aspect de la collidine contenue dans la fraction 190°-200° rappelle tout à fait celui de la lutidine précédemment décrite. Elle est parfaitement incolore, mobile, réfringente, très hygroscopique, d'une odeur particulière, moins forte que celle de la lutidine, d'une saveur brûlante. Comme la lutidine, elle se colore rapidement en jaune à l'air et à la lumière. Elle bout d'une manière constante à 195°-196° (non corrigé), sous la pression de $753^{mm},3$. Elle distille sans décomposition, mais paraît subir comme la lutidine une polymérisation partielle vers la fin de la distil-

lation. Elle est à peine soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, très soluble dans l'éther.

Sa densité à 0° a été trouvée égale à 0,96562. Sa densité de vapeur a été déterminée au moyen de l'appareil de V. Meyer :

Pression barométrique...	$759^{mm},4$
Volume mesuré	19^{cc}
Température............	$+17°$
Matière.................	$0^{gr},0955$

Densité calculée pour la formule $C^8H^{11}Az$...	4,19
Densité trouvée	4,25

Analyses.

		gr
I.	Matière	0,3210
	Acide carbonique	0,9360
	Eau......................	0,2716
II.	Matière	0,2850
	Acide carbonique	0,8250
	Eau......................	0,2386
III.	Matière	0,1990
	Acide carbonique	0,5780
	Eau......................	0,172
IV.	Matière	0,1920
	Acide carbonique	0,5580
	Eau......................	0,1650

	Trouvé.				Théorie pour
	I.	II.	III.	IV.	$C^8H^{11}Az$.
C......	79,52	78,95	79,21	79,26	79,33
H......	9,40	9,30	9,60	9,55	9,10
Az.....	»	»	»	»	11,5

Dosages d'azote.

I.	Matière............................	$0^{gr},129$
	Volume d'azote à 18° et sous 771^{mm} de pression..............................	13^{cc}
II.	Matière............................	$0^{gr},160$
	Volume d'azote à 20° et sous $757^{mm},7$ de pression..............................	16^{cc}

	Trouvé.		
	I.	II.	$C^8H^{11}Az$.
Az pour 100.....	11,55	11,40	11,57

Le chlorhydrate $C^8H^{11}Az, HCl$ se présente sous la forme de petits cristaux blancs lamelleux, très déliquescents.

Matière..................	0gr,3350
Chlorure d'argent.........	0gr,300

	Trouvé.	$C^8H^{12}AzCl$.
Cl pour 100.......	22,15	22,54

Action de l'acide iodhydrique à haute température sur la β-collidine.

Lorsqu'on chauffe en tubes scellés à 240°-250° de la β-collidine avec un grand excès d'acide iodhydrique concentré, on obtient un composé en $C^8H^{12}AzI^3$ qui peut être considéré comme un iodhydrate de diiodure $C^8H^{11}AzI^2, HI$. Ce composé se présente sous la forme d'un liquide brun très épais.

Analyse.

		gr
I.	Matière..................	0,6674
	Iodure d'argent..........	0,9484
II.	Matière..................	0,3586
	Acide carbonique........	0,2364
	Eau.....................	0,0770
III.	Matière..................	0,5210
	Iodure d'argent..........	0,7327

Les nombres trouvés indiquent la présence d'une petite quantité d'acide iodhydrique, dont il n'est guère possible de séparer l'iodure en question. Ladenburg a observé la formation du même composé iodé en traitant l'aldéhydine par l'acide iodhydrique concentré.

	Trouvé. I.	II.	III.	Théorie pour $C^8H^{11}AzI^2,HI$.
C pour 100......	»	17,97	»	19,00
H »	»	2,38	»	2,38
I »	76,77	»	76,00	75,74

Le chloroplatinate constitue une poudre cristalline d'un rouge orangé foncé.

I.	Matière	0gr,3360
	Platine	0,1010
II.	Matière	0,2750
	Platine	0,0823
III.	Matière	0,3670
	Acide carbonique	0,3910
	Eau	0,1300

soit, en centièmes,

	Trouvé. I.	II.	III.	$(C^8H^{11}Az,HCl)^2 + PtCl^4$.
C	»	»	29,05	29,36
H	»	»	3,93	3,65
Pt	30,05	29,92	»	30,12

L'eau bouillante transforme le chloroplatinate comme le sel correspondant de lutidine.

Le chloroplatinite $PtCl^2 \left\langle \begin{array}{l} C^8H^{11}AzCl \\ C^8H^{11}AzCl, \end{array} \right.$ se présente sous la forme d'une poudre jaune cristalline.

Analyse.

Matière	0gr,312
Platine	0gr,1051

	Trouvé.	Théorie pour $PtCl^4,(C^8H^{11}Az)^2$.
Pt pour 100....	33,70	33,90

La β-collidine forme deux chloraurates, comme l'aldol-

collidine. Tous deux cristallisent en petites paillettes d'un jaune vif. Le premier de ces sels possède une composition exprimée par la formule.

$$C^8H^{11}Az, HCl + AuCl^3.$$

Matière	0gr,3230
Or	0gr,1369

	Trouvé.	Théorie pour $C^8H^{11}Az, HCl + AuCl^3$.
Au pour 100......	42,45	42,67

Le second sel est un sesquichloraurate

$$2(C^8H^{11}Az, HCl) + 3AuCl^3.$$

Matière	0gr,2710
Or	0gr,1304

	Trouvé.	Théorie pour $(C^8H^{11}Az, HCl)^2 + 3AuCl^3$.
Au pour 100.....	48,10	48,16

Le chloromercurate est en petites aiguilles microscopiques blanches, se colorant en rose à l'air, fusibles sous l'eau tiède en une masse sirupeuse brune. Ce sel paraît assez altérable.

Matière	0gr,330
Chlorure d'argent	0gr,320

	Trouvé.	Théorie pour $(C^8H^{11}Az, HCl)^2 + HgCl^2$.
Cl pour 100........	23,96	24,23

Le chloromercurate de β-collidine est peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool concentré, presque insoluble dans l'alcool étendu.

II. — Examen des fractions supérieures.

Premiers fractionnements. — En examinant les fractions supérieures à 200° obtenues dans la distillation fractionnée de 500gr de quinoléine brute, je n'ai pas tardé à reconnaître que j'avais affaire à un mélange de plusieurs bases particulièrement adhérentes les unes aux autres. Comme nous le verrons, les bases de quinoléine présentent une adhérence beaucoup plus grande encore que les bases pyridiques.

Dans la distillation générale, j'avais d'abord pris les fractions 200°-205°, 205°-214°, 214°-221°, 221°-226° et 226°-230°. J'ai repris la distillation fractionnée de ces portions en me servant d'un petit appareil à trois boules Le Bel-Henninger.

La fraction 200°-205° est rentrée presque entièrement dans celle passant de 190° à 200°. La fraction 205°-214° était abondante; la fraction 214°-221° lui était sensiblement égale. La fraction 221°-226°, d'abord très petite, a augmenté peu à peu, mais a diminué ensuite en rentrant dans la fraction 226°-231°.

Dans les deux premières séries, on a remarqué un point d'arrêt situé vers 218°. Mais, dans la troisième série, la fraction 214°-221° a sensiblement diminué, tandis que les fractions 205°-214° et 221°-226° augmentaient.

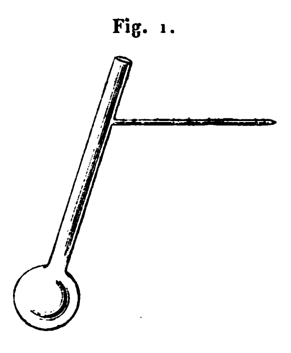
Dans la quatrième série, le poids de la fraction 205°-214° est demeuré à peu près le même, et l'on a bientôt remarqué au thermomètre un point d'arrêt situé vers 210°. Par contre, le poids de la fraction 221°-226° a diminué, et l'on a observé un autre point d'arrêt dans la fraction 226°-231°, situé vers 228°.

Dans la cinquième série, une petite partie de la fraction 205°-214° a passé entre 200° et 205°, mais le point d'arrêt situé vers 210° s'est maintenu. La fraction 226°-231°

n'ayant pas changé de poids, on l'a analysée ainsi que la fraction 221°-226°.

Chacune des fractions décrites étant relativement petite, j'ai jugé nécessaire de reprendre le fractionnement des fractions supérieures à 200° provenant de 2^{kg},900 de quinoléine brute. Ces fractionnements ont été exécutés non plus dans des ballons munis d'appareils à boules,

Fig. 1.



mais dans des ballons à long col auxquels était soudé le tube abducteur. Ces ballons m'ont rendu aussi de très grands services dans la distillation fractionnée des huiles de brucine.

Dans la première distillation, j'ai recueilli des produits passant en quantité notable :

1° De 206° à 215°;

2° De 215° à 225°;

3° De 225° à 234°.

Deuxième série. — Le produit passant de 206° à 215° s'est résolu en grande partie en liquide bouillant à 200° et entre 200° et 205°.

Le point d'ébullition de la partie bouillant à 215°-225° s'est partiellement abaissé, ainsi que celui de la partie bouillant à 225°-234°.

Dans cette série de distillations, on a recueilli les fractions suivantes, qui ont été pesées :

212°-218°	25gr
218-226	15
226-230	7

La partie passant de 218° à 226° a fourni une nouvelle quantité de produit passant entre 205° et 218°.

Troisième série. — Le produit passant de 212° à 218° s'est résolu :

1° En produit passant à 205°-210°, soit 18gr;

2° En produit passant à 210°-220°, 15gr;

3° En produit passant au-dessus de 220°, 7gr.

Quatrième série — Les 18gr passant à 205°-210° ont fourni

1° 7gr de 200° à 205°;

2° 7gr de 205° à 210°;

3° 4gr au-dessus de 210°, qui ont été réunis aux 15gr de l'opération précédente.

Ces 19gr passant à 210°-220° se sont encore séparés par la distillation en produits passant au-dessous de 210°. 9gr passaient de 210° à 218°, le reste passait au-dessus de 218°.

Cinquième série. — Ce reste ayant été réuni aux produits antérieurs passant au-dessus de 220°, on a recueilli

11gr passant de 215° à 230°

et

8gr passant au-dessus de 230°.

Sixième série. — Les produits passant de 200° à 210° ont fourni encore une petite quantité de liquide passant à 210°-215°, qui a été réuni à la portion correspondante.

En rectifiant de nouveau le produit passant à 215°-230°, on a constaté qu'il ne restait plus de liquide à 220°. On a alors réuni tous les produits qui avaient passé définitivement entre 210° et 220°, et on les a purifiés par le procédé qui avait servi à purifier les fractions antérieures à 200° et contenant les bases pyridiques.

Septième série. — On a repris les portions antérieures qui avaient passé de 200° à 205° et de 205° à 210°.

On en a encore retiré 3gr passant entre 210° et 215°; à 215°, le ballon était sec. Ces 3gr ont été également purifiés.

Finalement, on a obtenu une fraction bouillant exactement de 210° à 215°; rien ne passait avant, rien ne passait après.

La base contenue dans cette fraction bout à 212°-213°, comme nous le verrons plus loin. Ce fait confirme les observations faites dans les premières distillations. En effet, on avait d'abord remarqué un point d'arrêt au thermomètre, situé à 218°; mais, à mesure que les produits basiques rentraient dans les fractions supérieures à 220°, le point d'arrêt s'abaissait, pour s'arrêter définitivement à 211°-213° (*voir* les premières séries).

Fraction 210°-215°. — Selon Greville Williams, les fractions de la quinoléine brute bouillant de 210° à 245° renferment une base possédant la composition de la quinoléine.

Si l'on se rappelle que les fractions inférieures à 200° renferment des collidines, bases de la série pyridique, il est difficile d'admettre que la quinoléine se forme immédiatement après les collidines.

En effet, les bases pyridiques se distinguent des bases de quinoléine par leur teneur sensiblement plus forte en hydrogène. On ne s'explique donc pas comment peut s'effectuer le passage direct entre les bases de formule générale $C^n H^{2n-5} Az$ et les bases de formule $C^n H^{2n-11} Az$; dès lors, il était naturel de se demander si, entre la β-collidine et les fractions contenant les bases de quinoléine, il ne devait pas exister un ou plusieurs termes appartenant à des séries intermédiaires.

Ce sont ces termes que nous avons cherché à isoler par une distillation fractionnée aussi précise que possible

des portions comprises entre 205° et 240°. Nous venons d'exposer en détail la série des fractionnements effectués.

Le terme ou les termes intermédiaires entre la collidine et la quinoléine devaient, suivant toute probabilité, constituer des bases à 9 atomes de carbone. Quant à la teneur en hydrogène, elle était évidemment variable, et l'on pouvait avoir affaire à des bases de formule

$$C^9H^{11}Az, \quad C^9H^9Az.$$

La formule $C^9H^{13}Az$, qui est celle d'une parvoline, fut écartée par l'étude des propriétés de la base contenue dans la fraction 210°-215°. Ces propriétés étaient différentes de celles que possèdent les bases pyridiques.

La base renfermée dans la fraction 210°-215° a été préalablement purifiée par le procédé qui m'a servi à obtenir pures les bases pyridiques déjà décrites. A l'état de pureté, la base en question constitue un liquide huileux, incolore, très limpide, réfringent, se colorant peu à la lumière, doué d'une odeur plus douce que celle de la quinoléine, rappelant à la fois l'odeur de cette base et de l'indol. La nouvelle base est peu hygroscopique; l'eau ne la dissout pas; par contre, elle est très soluble dans les hydracides, dans l'éther, dans l'alcool. La détermination de la densité à 0° a donné des nombres variant entre 1,06 et 1,08, mais je ne donne ces nombres que comme approchés, à cause de la très petite quantité de matière dont je disposais.

La composition de la base est celle d'une tétrahydroquinoléine $C^9H^{11}Az$. Cette formule a été établie par la densité de vapeur, par l'analyse de la base et de ses principaux sels.

La densité de vapeur a été déterminée au moyen de l'appareil de Meyer dans la vapeur de diphénylamine, c'est-à-dire à une température supérieure à 300°.

Volume de l'air mesuré directement.	$15^{cc},5$
Pression barométrique.............	758,2
Température........................	$+15°$
Matière employée..................	0,0880

Densités de vapeur théoriques pour les formules

$C^9H^{13}Az.$	$C^9H^{11}Az.$	$C^9H^9Az.$	$C^9H^7Az.$
4,67	4,60	4,54	4,46

Densité trouvée.............. 4,70

La densité trouvée ne permettait donc pas de distinguer entre les trois premières formules. Le dosage d'azote de la base n'a pas non plus permis de s'arrêter à l'une de ces formules :

	Théorie pour		
	$C^9H^{13}Az.$	$C^9H^{11}Az.$	$C^9H^9Az.$
Az pour 100............	10,37	10,52	10,68

Matière....................	$0^{gr},2845$
Volume d'azote à $+16°$.....	$26^{cc},8$
Pression barométrique.....	765^{mm}

	Trouvé.
Az pour 100...............	10,46

J'ai préparé ensuite le chlorhydrate de la base. Ce sel est en belles aiguilles fines et brillantes, groupées en masses radiées, déliquescentes, très solubles dans l'eau. Il a donné les nombres suivants à l'analyse :

		gr
I.	Matière....................	0,2220
	Chlorure d'argent..........	0,1818
II.	Matière....................	0,3088
	Chlorure d'argent..........	0,2580

	Trouvé.		
	I.	II.	Moyenne.
Cl pour 100......	20,25	20,67	20,46

	Théorie pour les formules		
	$C^9H^{13}AzHCl$.	$C^9H^{11}AzHCl$.	C^9H^9AzHCl.
Cl pour 100	20,70	20,94	21,32

Les analyses écartaient la dernière formule, mais pouvaient également bien conduire aux deux premières : seul le dosage de l'hydrogène permet de trancher entre ces différentes formules. Aussi ai-je renoncé à doser le carbone et l'hydrogène dans ce sel déliquescent; mais je l'ai transformé en chloroplatinate : à cet effet, sa solution aqueuse a été concentrée au bain-marie, additionnée, encore chaude, d'un léger excès de chlorure de platine, puis évaporée dans le vide; de fines paillettes d'un jaune orangé pâle n'ont pas tardé à se déposer. L'analyse a conduit à la formule du chloroplatinite $PtCl^2(C^9H^{11}AzCl)^2$.

	Théorie pour les formules		
	$PtCl^2(C^9H^{13}AzCl)^2$	$PtCl^2(C^9H^{11}AzCl)^2$.	$PtCl^2(C^9H^9AzCl)^9$.
Pt pour 100.	32,35	32,56	32,77
C » ...	35,47	35,70	35,94
H » ...	4,27	3,64	2,99

		gr
I.	Matière	0,3640
	Platine	0,1164
II.	Matière	0,3200
	Acide carbonique	0,4206
	Eau	0,1089

	Trouvé.
Pt pour 100	31,97
C »	35,85
H »	3,78

On remarquera avec quelle facilité le chloroplatinate s'est modifié. Il se distingue par ce caractère des chloroplatinates des bases pyridiques et de quinoléine. En effet, pour modifier complètement les sels pyridiques, il faut non seulement les dissoudre dans l'eau bouillante, mais prolonger l'ébullition pendant assez longtemps.

Quant au chloroplatinate de quinoléine, on peut le faire cristalliser plusieurs fois sans qu'il subisse la moindre décomposition ; le chloroplatinate et le chloroplatinite de la nouvelle base s'en distinguent par un autre caractère ; lorsqu'on les chauffe, ils fondent avant de se décomposer, puis dégagent l'odeur particulière de la base, tandis que le chloroplatinate de quinoléine se boursoufle d'abord sous l'action de la chaleur et se charbonne sans fondre ([1]). S'ils diffèrent en cela des sels de quinoléine, ils se rapprochent par cette même propriété des sels pyridiques.

Lorsqu'on traite par le chlorure de platine une solution concentrée du chlorhydrate, on obtient un précipité jaune orangé cristallin. Dans les mêmes conditions, la solution étendue du chlorhydrate ne précipite pas immédiatement, mais bientôt on voit apparaître un lacis d'aiguilles brillantes, fines et assez allongées, d'un beau rouge orangé.

Analyses.

I.	Matière	gr 0,2505
	Platine	0,0718
II.	Matière	0,3288
	Acide carbonique	0,3785
	Eau	0,1101
III.	Matière	0,2980
	Platine	0,0854
IV.	Matière	0,2595
	Acide carbonique	0,2976
	Eau	0,0846
V.	Matière	0,2247
	Platine	0,0640
VI.	Matière	0,2205
	Acide carbonique	0,2585
	Eau	0,0720

([1]) Dans quelques calcinations, j'ai observé que le chloroplatinate de quinoléine fondait, mais cette fusion s'opérait à une température très élevée, et n'était jamais complète. Le chloroplatinate de quinoléine pur et cristallisé fond à 214°-215°, en subissant un commencement de décomposition.

		gr
VII.	Matière	0,2266
	Platine	0,0646
VIII.	Matière	0,2247
	Acide carbonique	0,2590
	Eau	0,0740

	Trouvé.							Moyenne
		II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	p. 100
C...	»	31,39	»	31,27	»	31,97	»	31,43	31,51
H...	»	3,72	»	3,62	»	3,63	»	3,66	3,65
Pt..	28,66	»	28,65	»	28,48	»	28,50	»	28,57

	Théorie pour les formules		
	$(C^9H^{11}AzHCl)^2 + PtCl^4$.	$(C^9H^{13}AzHCl)^2 + PtCl^4$.	$(C^9H^9AzHCl)^2 + PtCl^4$.
Pt	29,05	28,88	29,23
C	31,86	31,67	32,05
H	3,54	4,10	2,97

On voit, comme je l'ai déjà fait remarquer, que c'est le dosage de l'hydrogène seul qui permet de trancher entre les différentes formules. Aussi les analyses du chloroplatinate et du chloroplatinite ont-elles été exécutées dans des tubes ouverts aux deux extrémités, et dans chaque opération j'ai pris soin de dessécher le tube en expérience pendant une demi-heure, en faisant passer un courant d'oxygène sec.

La base, régénérée du chloroplatinate, bout exactement à 212°-213° (non corrigé), sous une pression de $768^{mm},5$.

Son chloroplatinate est réduit dans certaines conditions. Si l'on abandonne à l'évaporation libre une solution de ce sel dans l'alcool à 90°, on observe, au bout de quelques jours, une réduction complète. Ce caractère différencie nettement le chloroplatinate de tétrahydroquinoléine des chloroplatinates des bases pyridiques et quinoléiques.

Le chlorure d'or fournit un précipité épais et floconneux, d'un jaune vif, dans la solution aqueuse du chlorhydrate de tétrahydroquinoléine; mais, aussitôt formé, ce

précipité s'altère et, au bout de quelques minutes, le chloraurate est complètement réduit. Le perchlorure de fer en solutions étendues ou concentrées est instantanément réduit par la solution chlorhydrique de tétrahydroquinoléine.

Mais, si l'analyse suffit pour établir la formule $C^9H^{11}Az$, il fallait montrer que cette base est bien une tétrahydroquinoléine, se transformant en quinoléine par enlèvement d'hydrogène. Je l'ai donc oxydée avec ménagement par une solution très faible de permanganate de potasse; au bout de peu de jours, j'ai extrait la base suivant le procédé ordinaire. Celle-ci a été desséchée sur des fragments de potasse caustique, puis distillée; tout passait entre 230° et 240°. Le chloroplatinate a donné à l'analyse les nombres suivants :

I.	Matière	0gr,2886
	Platine	0,0840
II.	Matière	0,450
	Acide carbonique	0,5270
	Eau	0,102

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Théorie pour $(C^9H^7AzHCl)^2+PtCl^4$.
C	»	31,94	32,24
H	»	2,51	2,39
Pt	29,10	»	29,40

Par son aspect, le chloroplatinate analysé rappelait tout à fait le chloroplatinate de quinoléine.

J'ai comparé cette base à la tétrahydroquinoléine obtenue par Wischnegradsky en hydrogénant la quinoléine.

L'une et l'autre, par perte d'hydrogène, régénèrent la quinoléine, mais elles diffèrent par leur point d'ébullition; la base de Wischnegradsky bout de 244° à 245°.

Fraction 220°-226°. — Cette fraction, obtenue dans la distillation fractionnée de 500gr de quinoléine brute, était

minime. Elle a été traitée par l'acide chlorhydrique et le chlorure de platine ; il s'est déposé une poudre jaune clair cristalline.

En calcinant le chloroplatinate, on a remarqué qu'il fondait à une température élevée.

Analyses.

I.	Matière	gr 0,310
	Platine	0,0898
II.	Matière	0,321
	Acide carbonique	0,3713
	Eau	0,0896

	Trouvé.		Théorie pour
	I.	II.	$(C^9H^9AzHCl)^2+PtCl^4$.
C	»	31,54	32,05
H	»	3,10	2,97
Pt	28,97	»	29,23

Ces nombres conduiraient à la formule d'une dihydroquinoléine, et cette base serait un produit de décomposition de la base précédente. Cependant, en raison de la très petite quantité de matière contenue dans la fraction 220°-226°, il se pourrait que j'eusse analysé un mélange de tétrahydroquinoléine et de quinoléine. Je me propose d'élucider ce point lorsque j'aurai entre les mains des matériaux suffisants.

Fraction 226°-231°. — Cette fraction était beaucoup plus abondante que la fraction inférieure.

Elle contenait une base d'odeur forte et désagréable qui a été transformée en chloroplatinate.

Ce sel s'est précipité sous la forme d'une poudre jaune chamois, pulvérulente et amorphe. Ainsi que je l'ai fait observer plus haut, il s'est boursouflé pendant la calcination, puis s'est charbonné sans fondre, et il s'est montré beaucoup plus résistant à la flamme que les autres chloroplatinates étudiés.

Analyses.

I.	Matière	^{gr} 0,390
	Platine	0,114
II.	Matière	0,2045
	Acide carbonique	0,2390
	Eau	0,0494
III.	Matière	0,2285
	Platine	0,0667
IV.	Matière	0,2160
	Acide carbonique	perdu
	Eau	0,0516
V.	Matière	0,2890
	Platine	0,0841
VI.	Matière	0,2696
	Acide carbonique	0,3263
	Eau	0,0650

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Moyenne pour 100.
C....	»	31,87	»	»	»	33,00	32,43
H....	»	2,68	»	2,65	»	2,67	2,66
Pt...	29,23	»	29,15	»	29,10	»	29,18

	Théorie pour $(C^9H^7Az\,HCl)^2 + PtCl^4$.
C	32,24
H	2,39
Pt	29,40

Pendant les rectifications des fractions supérieures à 220°, nous avons observé au thermomètre un point fixe situé entre 228° et 230°. La proportion un peu trop forte d'hydrogène trouvée dans les analyses montre que la base contenue dans la fraction 226°-231° était mélangée avec une petite quantité de la base précédente : de là, un léger abaissement du point d'ébullition.

D'ailleurs, j'ai observé dans des rectifications ultérieures aussi précises que possible, et en ayant soin de séparer tout

ce qui passait avant 227°, que le point fixe remontait et était situé à 232° (sous une pression de 776^{mm}). Quoi qu'il en soit, il est certain qu'il existe dans la fraction étudiée une base possédant la composition de la quinoléine.

Ces résultats sont conformes aux récents travaux de Wischnegradsky et de Baeyer; suivant le premier de ces auteurs, la quinoléine dérivée de la cinchonine bout à 233°. Baeyer a réalisé la synthèse d'une quinoléine bouillant à 232°-233°.

Ayant entre les mains une grande quantité de quinoléine brute, j'ai cherché à déterminer avec exactitude quelques-unes des constantes physiques de la quinoléine dérivée de la cinchonine. J'ai donc, dans une première série de six fractionnements, recueilli tout ce qui passait de 230° à 245°. La fraction ainsi obtenue a été soumise au traitement qui m'a servi à purifier la lutidine, la collidine et la tétrahydroquinoléine. La solution chlorhydrique très fortement acide a été épuisée plusieurs fois par l'éther; celui-ci a dissous une certaine quantité d'un produit neutre, doué d'une odeur forte et bouillant au-dessous de 230° (vers 220°).

La fraction débarrassée de cette substance étrangère qui lui communiquait son odeur désagréable a été soumise à une nouvelle série de fractionnements méthodiques. J'ai recueilli les fractions suivantes :

230°-233°	233°-236°	236°-238°
238°-240°	240°-242°	242°-245°

J'ai bientôt remarqué que la fraction maximum n'était plus la fraction 230°-233°, mais que tout le liquide rentrait peu à peu dans la fraction 236°-238°, qui, rectifiée, a passé à 236°-237° et constitue de la quinoléine pure.

Je n'ai eu entre 240°-242°, 242°-245° que de très petites quantités de produits; la première fraction a été transformée en chloroplatinate. L'analyse a conduit à la formule

du chloroplatinate de quinoléine. La seconde fraction, comme le montre l'analyse du chloroplatinate, était surtout formée de lépidine.

Chloroplatinate de la fraction 240°-242° :

Matière....................	0gr,2910
Platine....................	0gr,0848

	Trouvé.	Théorie pour $(C^9H^7AzHCl)^2 + PtCl^4$.
Pt pour 100...........	29,15	29,40

Chloroplatinate de la fraction 242°-245° :

Matière....................	0gr,3320
Platine....................	0gr,0947

	Trouvé.	Théorie pour $(C^{10}H^9AzHCl)^2 + PtCl^4$.
Pt pour 100...........	28,52	28,22

La quinoléine pure passe incolore à la distillation ; elle bout d'une manière constante à 236°-237° (corrigé) sous la pression de 775mm ; avant la purification complète et l'enlèvement d'un composé neutre, son point d'ébullition était assez notablement abaissé et était situé à 232°-233° (corrigé) sous la pression de 776mm. La quinoléine pure se colore assez rapidement, même à l'abri de l'air et de la lumière. Elle possède une odeur douce et agréable qui a quelque chose d'éthéré. Sa densité à 0° a été trouvée égale à 1,1055 ; sa densité à + 11°,5 est de 1,0965.

La quinoléine obtenue en traitant par la potasse une solution aqueuse de tartrate de quinoléine cristallisé bout également à 236°-237° (corrigé) sous la même pression.

Ce résultat est conforme à celui que vient d'obtenir M. Friese [1] en déterminant le point d'ébullition d'une

---

[1] *Deutsche Chem. Gesellschaft,* t. XIV, p. 2805.

quinoléine de synthèse. Skraup [1] a trouvé 237° pour la quinoléine de synthèse et 236°,6 pour la quinoléine dérivée de l'acide cinchonique.

J'ai préparé le chlorhydrate de quinoléine ; ce sel cristallise en petits mamelons blancs dépourvus d'éclat. Il est déliquescent et dégage l'odeur de la quinoléine comme la plupart des autres sels de cette base. Il fond à 94° en un liquide incolore.

Matière....................	0gr,2360
Chlorure d'argent.........	0gr,2023

	Trouvé.	Théorie pour C^9H^7AzHCl.
Cl pour 100.....	21,19	21,45

Le chlorhydrate de quinoléine est très soluble dans l'eau chaude, un peu moins soluble dans l'eau froide ; il se dissout en toute proportion dans l'alcool absolu et dans le chloroforme ; il est peu soluble à froid, très soluble à chaud dans l'éther et dans la benzine.

J'ai essayé de déterminer la nature du produit neutre séparé au moyen de l'éther de la fraction 230°-245°. Les analyses ne m'ont pas donné des nombres bien concordants. Quelques-uns des nombres trouvés conduisaient à la formule d'un carbure ; en réalité, je crois avoir eu entre les mains un mélange assez complexe de produits goudronneux parmi lesquels pouvaient se trouver effectivement des hydrocarbures.

III. — Produits d'oxydation.

Oxydation de la lutidine bouillant à 165°-166° (β-lutidine).

L'oxydation de cette base par l'acide chromique à chaud ayant déjà été tentée et ayant fourni l'acide nicotianique

(1) *Monatshefte für Chemie,* t. II, p. 145.

(Boutlerow et Wischnegradsky), nous avons soumis cette même lutidine à une oxydation ménagée au moyen d'une solution froide de permanganate de potassium contenant une proportion exactement calculée de ce sel. Notre but était d'obtenir un acide dicarboné et de déterminer la nature de cet acide formé par l'oxydation d'un produit unique parfaitement pur. On sait que MM. Weidel et Herzig, en oxydant le mélange de lutidines contenues dans l'huile de Dippel, ont obtenu, comme produits principaux, deux acides dicarbonés isomériques, les acides isocinchoméronique et lutidique.

La lutidine étant généralement considérée comme de la diméthylpyridine, d'après l'hypothèse de Dewar, l'acide qu'on espérait obtenir devait se former d'après la réaction

$$C^5H^3Az\left\langle\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right. + O^6 = C^5H^3Az\left\langle\begin{matrix}CO\,OH\\CO\,OH\end{matrix}\right. + 2H^2O.$$

33gr de lutidine ont été laissés en contact pendant trois mois avec 146gr de permanganate de potassium, dissous dans 6lit d'eau. De temps à autre, on ajoutait à la liqueur une certaine quantité de bicarbonate sodique finement pulvérisé, afin de hâter la décoloration; au bout de trois mois, celle-ci était complète.

On a recueilli 40gr d'un sel de potassium très soluble dans l'alcool; ce dernier a été évaporé et le sel repris par une petite quantité d'eau. La liqueur a été traitée par l'acétate de cuivre en solution concentrée. Il s'est formé un abondant précipité bleu, à reflets verdâtres, qui a été lavé, délayé dans l'alcool et décomposé par l'hydrogène sulfuré.

L'acide obtenu dans ces conditions s'est présenté au microscope sous la forme d'aiguilles prismatiques ou de petits prismes déliés, suivant que la cristallisation s'était effectuée au sein de l'alcool ou de l'eau. Il est très soluble

dans l'eau chaude et dans l'alcool tiède ; il fond à 230°-231° et commence à se sublimer à 150°. Le sublimé est en petites paillettes nacrées d'un très joli aspect.

L'acide, ainsi que ses sels de potassium, d'argent et de cuivre, ont donné à l'analyse les nombres suivants :

I.	Matière (desséchée à 145°)...	0^gr,3375
	Acide carbonique...........	0,7230
	Eau........................	0,1250
II.	Matière....................	0,2170
	Volume d'azote à 17° et sous 761^mm de pression	21^cc,5

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Théorie pour $C^6H^5AzO^2$.
C..........	58,43	»	58,54
H..........	4,11	»	4,06
Az.........	»	11,52	11,40

ANALYSES DES SELS.

1° *Sel de potassium.*

Matière (desséchée à 110°)..	0^gr,463
Sulfate de potassium	0^gr,2524

	Trouvé.	Théorie pour $C^6H^4KAzO^2$.
K pour 100..........	24,46	24,22

2° *Sel d'argent.*

Matière (desséchée à 110°)..	0^gr,421
Argent....................	0^gr,1966

	Trouvé.	Théorie pour $C^6H^4AgAzO^2$.
Ag pour 100.........	46,70	46,95

Les analyses de l'acide et de ses sels, ses différentes propriétés l'identifient avec l'acide nicotianique découvert

par Huber, dans l'oxydation directe de la nicotine. J'ai constaté en même temps la formation d'acide formique.

La réaction est

$$C^7H^9Az + O^5 = C^6H^5AzO^2 + CH^2O^2 + H^2O.$$

Dans l'oxydation à chaud, il est probable que l'acide formique est détruit. La réaction est alors

$$C^7H^9Az + O^6 = C^6H^5AzO^2 + CO^2 + 2H^2O.$$

D'après ce résultat, il se pourrait que la lutidine bouillant à 165°-166° fût une éthyl-pyridine, comme Dewar l'avait supposé. Dans ce cas, le groupe $C^2H^5 = (CH^2\text{-}CH^3)$ n'a fourni à l'oxydation qu'un seul carboxyle; l'oxydation serait analogue à celle de l'éthylbenzine :

$$\underbrace{C^6H^5, C^2H^5}_{\text{Éthylbenzine.}} + O^6 = \underbrace{C^6H^5, CO^2H}_{\text{Acide benzoïque.}} + CO^2 + 2H^2O.$$

Une autre hypothèse consiste à admettre que la lutidine en question est bien une diméthylpyridine, mais que les deux groupes (CH^3) y sont placés dans la position ortho.

Dans ce cas, l'un de ces groupes s'oxyde plus facilement que l'autre et se sépare à l'état d'acide formique.

Oxydation de la β-collidine.

J'ai soumis la β-collidine d'abord à une oxydation ménagée. A cet effet, 20^{gr} de cette base ont été ajoutés peu à peu à 5^{lit} d'eau distillée contenant 165^{gr} de permanganate de potassium en solution.

Le tout a été abandonné pendant quatre mois. Au bout de deux mois environ, comme l'odeur de la base se faisait encore sentir, j'ai ajouté 15^{gr} de bicarbonate sodique finement pulvérisé. Un mois après, j'ai dissous dans la liqueur encore colorée en rouge la même quantité de ce sel. A la fin des quatre mois, j'ai chauffé au bain-marie, pendant

sept heures, le ballon contenant les produits d'oxydation; j'ai eu soin de maintenir la température entre 60° et 70°. En filtrant, j'ai remarqué que le liquide était encore quelque peu coloré; mais, en continuant la filtration, j'ai obtenu une solution complètement incolore. Le précipité de bioxyde de manganèse a été lavé pendant plusieurs jours à l'eau bouillante. La liqueur évaporée au tiers a été neutralisée exactement au moyen de l'acide sulfurique très étendu. J'ai ensuite évaporé au quart, et j'ai pu séparer ainsi la majeure partie du sulfate potassique qui s'est déposé par refroidissement. La liqueur évaporée à siccité a été reprise par l'alcool absolu. On a remarqué que le sel obtenu par évaporation était déliquescent. L'alcool absolu paraissant ne dissoudre qu'une petite quantité du sel à froid, on a placé le tout dans un ballon en communication avec un réfrigérant ascendant, et on a chauffé doucement au bain-marie pendant plusieurs heures. On a filtré dans une capsule et l'on a chassé l'alcool par distillation.

Tare de la capsule et du sel de potassium. .	208^{gr}
Tare de la capsule.....................	188
Partie soluble dans l'alcool absolu....	20

Ces 20^{gr} ont été repris par une petite quantité d'eau. La liqueur, traitée par un excès d'acétate de cuivre en solution concentrée, a laissé déposer un précipité blanc bleuâtre assez abondant. Ce précipité, lavé à l'eau distillée, a été délayé dans l'alcool absolu et décomposé par un courant d'hydrogène sulfuré.

La partie du sel de potassium non soluble dans l'alcool absolu a été traitée d'abord par l'alcool étendu, puis par l'eau. Rien ne se dissolvait ni à chaud ni à froid dans l'alcool faible, mais l'eau tiède a dissous la totalité du sel. La solution a été concentrée, puis on a laissé déposer, pour séparer une quantité assez notable de sulfate de po-

tassium en excès. On a filtré, puis évaporé à siccité, et l'on a obtenu 15gr d'un sel potassique. Ce poids étant connu, on a redissous le sel dans la plus petite quantité d'eau possible, et on a traité par un excès d'acétate de cuivre. Il s'est formé un précipité vert assez peu abondant; on a filtré, puis évaporé les eaux mères. Celles-ci ont laissé déposer une nouvelle quantité du même sel vert. Lorsqu'on cessait l'évaporation, ce précipité se dissolvait intégralement dans l'eau devenue plus froide.

Ce caractère a été signalé pour la première fois par Weidel, puis confirmé par Hoogewerf et van Dorp pour le cinchoméronate de cuivre. Les analyses du sel d'argent m'ont montré que j'avais affaire en effet à l'acide cinchoméronique.

Je m'occuperai maintenant de l'acide du sel de potassium soluble dans l'alcool absolu.

Cet acide, dont j'ai indiqué le mode d'extraction, a été analysé après une cristallisation dans l'alcool bouillant :

	gr
Matière	0,3740
Acide carbonique	0,8460
Eau	0,1768

	Trouvé pour 100.
C	61,70
H	5,25

Après trois cristallisations dans l'alcool bouillant, j'ai obtenu les nombres suivants :

		gr
I.	Matière	0,2760
	Acide carbonique	0,6170
	Eau	0,1315
II.	Matière	0gr,266
	Pression barométrique	757mm
	Volume de l'azote à + 15°	23cc

	Trouvé. I.	II.
C	60,97	»
H	5,29	»
Az	»	10,08

Ces nombres conduisent pour le nouvel acide à la formule $C^7H^7AzO^2$, qui exige

C pour 100	61,31
H »	5,11
Az »	10,22

Il ne renferme pas d'eau de cristallisation; sa solution alcoolique possède une réaction acide très énergique. Il cristallise tantôt en petits cristaux mamelonnés, tantôt en fines aiguilles accolées les unes aux autres, et, sous cette dernière forme, il ressemble à l'acide nicotianique. Il est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude, très peu soluble dans l'alcool froid, très soluble dans l'alcool bouillant dans les hydracides et dans les alcalis. Il fond à 212° et brunit vers 200°. Par sa composition, il est l'homologue supérieur de l'acide nicotianique.

J'ai proposé de l'appeler *acide homonicotianique,* à cause de ce fait et de l'anologie remarquable qui existe entre ses dérivés et ceux de l'acide nicotianique.

Laiblin a décrit un chlorhydrate et un bromhydrate d'acide nicotianique.

$$C^6H^5AzO^2,HCl, \quad C^6H^5AzO^2,HBr.$$

L'acide homonicotianique se combine directement avec les acides chlorhydrique et bromhydrique pour former les composés

$$C^7H^7AzO^2,HCl \quad \text{et} \quad C^7H^7AzO^2,HBr.$$

Préparation. — On dissout l'acide homonicotianique

dans un petit excès d'acides chlorhydrique ou bromhydrique, et l'on met à évaporer dans le vide sec. Au bout de deux à trois jours, des cristaux se déposent dans les deux capsules.

Le chlorhydrate constitue de petits prismes aplatis; ils sont blancs, brillants, et portent des stries d'un aspect particulier.

Matière....................	$0^{gr},250$
Chlorure d'argent.........	$0^{gr},2045$

	Trouvé.	Théorie pour $C^7H^7AzO^2,HCl$.
Cl pour 100.........	20,22	20,46

Le bromhydrate ressemble beaucoup au bromhydrate d'acide nicotianique : il est en petits cristaux tabulaires également blancs et brillants.

Matière....................	$0^{gr},3110$
Bromure d'argent	$0^{gr},2660$

	Trouvé.	Théorie pour $C^7H^7AzO^2,HBr$.
Br pour 100.........	36,40	36,70

Le chlorhydrate d'acide nicotianique s'unit au chlorure de platine pour former un chloroplatinate en

$$(C^6H^5AzO^2,HCl)^2 + PtCl^4.$$

D'après Laiblin, ce chloroplatinate ne se forme qu'au bout d'un certain temps et par évaporation de la liqueur contenant en solution le chlorhydrate et le chlorure de platine. Les choses se passent de la même manière, lorsqu'on veut obtenir le chloroplatinate d'acide homonicotianique.

On dissout cet acide dans l'acide chlorhydrique ordinaire, et l'on ajoute à la solution limpide un excès de chlorure de platine moyennement concentré. On met à

évaporer dans le vide sec et l'on n'obtient des cristaux qu'au bout de deux ou trois jours.

Matière....................	0^{gr},3090
Platine..................	0^{gr},0880

	Trouvé.	Théorie pour $(C^7H^7AzO^2HCl)^2 + PtCl^4$.
Pt pour 100......	28,48	28,72

Le chloroplatinate d'acide homonicotianique cristallise en jolis prismes rouge orangé d'apparence clinorhombique.

Selon Laiblin, le chlorure d'or donne un précipité instantané dans une solution de chlorhydrate d'acide nicotianique; le sel qui prend naissance dans ces conditions est un chloraurate de formule

$$(C^6H^5AzO^2, HCl)^2 + AuCl^3.$$

Si l'on verse une solution concentrée de chlorure d'or dans une solution même étendue de chlorhydrate d'acide homonicotianique, on obtient un précipité jaune que l'on peut faire facilement cristalliser dans l'eau chaude. Il se présente alors sous la forme d'aiguilles microscopiques d'un jaune éclatant :

Matière..................	0^{gr},2200
Or......................	0^{gr},0668

	Trouvé.	$(C^7H^7AzO^2, HCl)^2 + AuCl^3$.
Au pour 100.....	30,36	30,20

L'acide nicotianique, distillé avec un excès de chaux, se dédouble en gaz carbonique et pyridine (Huber) :

$$C^6H^5AzO^2 + CaO = CO^3Ca + C^5H^5Az.$$

L'acide homonicotianique est décomposé en acide carbonique et picoline, lorsqu'on le distille avec un excès de chaux :

$$C^7H^7AzO^2 + CaO = CO^3Ca + C^6H^7Az.$$

Cette décomposition ne s'effectue qu'à une haute température; aussi une petite partie de la picoline est-elle transformée en pyridine par une réaction pyrogénée. Je m'en suis assuré, en rectifiant les produits obtenus. Ces produits étaient fortement basiques et solubles en toute proportion dans l'eau : à la distillation quelques gouttes passaient de 105° à 125°, mais je n'ai pas eu assez de matière pour l'analyse. De 125° à 140° passait une base qui a été transformée en chlorhydrate, puis en chloroplatinate. Ce sel s'est déposé sous la forme d'un précipité jaune foncé. Lavé à l'alcool, puis desséché, il a fourni les nombres suivants à l'analyse :

		gr
I.	Matière	0,2760
	Platine	0,0911
II.	Matière	0,2386
	Platine	0,0786

	Théorie pour $(C^5H^5Az,HCl)^2+PtCl^4$.	Théorie pour $(C^6H^7Az,HCl)^2+PtCl^4$.
Pt pour 100...	34,56	32,94

	Trouvé. I.	Trouvé. II.
Pt pour 100......	33,00	32,95

L'excès de platine trouvé indique la présence d'une petite quantité de chloroplatinate de pyridine.

Dans la distillation avec la chaux de l'acide méthyldicarbopyridique, obtenu dans l'oxydation de l'aldéhydine, Wischnegradsky a également observé la formation d'une faible proportion de pyridine.

Le dédoublement que subit l'acide homonicotianique, dans les conditions indiquées, montre que cet acide doit être rangé parmi les acides *méthylcarbopyridiques*

$$C^5H^3Az \begin{cases} CH^3 \\ COOH. \end{cases}$$

Il prend naissance en vertu de la réaction

$$C^8H^{11}Az + O^5 = C^7H^7AzO^2 + CH^2O^2 + H^2O.$$

L'acide formique a été caractérisé par l'analyse de son sel de cuivre et par ses propriétés réductrices.

La formation de l'acide homonicotianique permet de considérer la β-collidine comme une *méthyléthylpyridine*, c'est-à-dire comme un homologue mixte supérieur de la pyridine

$$C^5H^3Az \begin{cases} CH^3 \\ C^2H^5. \end{cases}$$

Homonicotianate de potassium, $C^7H^6KAzO^2$. — Ce sel, qui constitue de petits cristaux blancs en forme de paillettes, ressemble beaucoup au nicotianate de potassium.

Matière....................	0gr,324
Sulfate de potassium.......	0gr,1624

	Trouvé.	Théorie pour $C^7H^6KAzO^2$.
K pour 100......	22,50	22,28

Homonicotianate d'argent, $C^7H^6AgAzO^2$:

Matière	0gr,340
Argent....................	0gr,1493

	Trouvé.	Théorie pour $C^7H^6AgAzO^2$.
Ag pour 100	43,90	44,26

L'homonicotianate d'argent prend naissance lorsqu'on traite le sel de potassium en solution aqueuse par le nitrate d'argent : il se présente sous la forme d'un précipité blanc gommeux, insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau chaude, d'où il se dépose, après refroidissement, en fines paillettes nacrées, très altérables à la lumière.

L'*homonicotianate de cuivre* qui se forme lorsqu'on

précipite la solution du sel potassique par l'acétate de cuivre est un sel basique et amorphe, semblable en cela au sel correspondant de l'acide nicotianique.

Acide du sel de potassium insoluble dans l'alcool, soluble dans l'eau chaude. — Cet acide a été isolé en précipitant le sel de potassium par l'acétate de cuivre, et en décomposant le sel de cuivre par l'hydrogène sulfuré.

L'acide libre était en petits cristaux blancs, fusibles à 252°-254°, peu solubles dans l'eau et dans l'alcool, solubles dans les acides et dans les alcalis. Il présentait les principaux caractères assignés par Weidel à l'acide cinchoméronique.

Le sel d'argent, obtenu par double décomposition entre le sel de potassium et l'azotate d'argent, a été calciné.

Matière....................	0gr,2840
Argent....................	0gr,1596

	Trouvé.	Théorie pour $C^7H^3Ag^2AzO^4$.
Ag pour 100.......	56,20	56,69

Le sel de cuivre était vert clair. Comme je l'ai fait remarquer plus haut, il était très soluble dans l'eau à froid, insoluble à chaud. Cette propriété est caractéristique du cinchoméronate de cuivre (Weidel, Skraup, Hoogewerf et van Dorp).

L'acide cinchoméronique a pris naissance par l'oxydation du groupe (CH^3) contenu dans l'acide homonicotianique :

$$C^5H^3Az\begin{cases}CH^3\\COOH\end{cases} + O^3 = C^5H^3Az\begin{cases}CO,OH\\CO,OH\end{cases} + H^2O.$$

Dans les mêmes conditions, l'acide toluique est transformé en acide phtalique :

$$C^6H^4\begin{cases}CH^3\\CO.OH\end{cases} + O^3 = C^6H^4\begin{cases}CO,OH\\CO,OH\end{cases} + H^2O.$$

Oxydation à chaud de la β-collidine. — La β-collidine a été oxydée au moyen d'une solution étendue de permanganate de potassium (117gr de sel pour 6lit,5 d'eau), en maintenant la température à 80°-85°. J'ai isolé deux produits :

1° Une très petite quantité d'acide formique, qui a été caractérisé par l'analyse de son sel de cuivre et par son pouvoir réducteur ;

2° Une quantité notable d'un acide fondant à 230°-231°. Le sel de cuivre de cet acide était amorphe et basique ; il a donné les résultats suivants à l'analyse :

Matière	0gr,2975
Oxyde de cuivre	0gr,1170

	Trouvé.	Théorie pour $C^5H^4AzO^2, Cu, OH$.
Cu pour 100	31,43	31,36

L'acide libre était cristallisé en petits mamelons blancs ; il était très soluble à chaud dans l'eau et dans l'alcool, et présentait tous les caractères de l'acide nicotianique. La formation de cet acide s'explique par une oxydation plus profonde, due à la température de l'expérience.

$$C^8H^{11}Az + O^9 = C^6H^5AzO^2 + 2\,CO^2 + 3\,H^2O.$$

La proportion relativement très faible d'acide formique que j'ai trouvée permet de supposer que cet acide a été en grande partie détruit.

Dans l'oxydation à chaud de la β-lutidine, il se forme également de l'acide formique en petite quantité (Boutlerow et Wischnegradsky).

IV. — Essai de synthèse de la β-collidine.

La β-lutidine étant une éthylpyridine, et la β-collidine pouvant être considérée comme une méthyléthylpyridine,

si l'on en juge d'après la nature des produits d'oxydation, il fallait essayer d'introduire un groupe méthyle dans la β-lutidine.

J'ai songé à employer la méthode générale de synthèse due à MM. Friedel et Crafts. Sur le bienveillant conseil de M. Friedel, la β-lutidine fut additionnée d'environ 30 pour 100 de chlorure d'aluminium pur, et l'on dirigea à travers ce mélange, maintenu à 120°, un courant lent de chlorure de méthyle. L'expérience fut prolongée pendant six heures.

Elle fut recommencée le lendemain à une température de 150°, mais la base isolée donna à l'analyse des nombres conduisant à la formule de la lutidine. Une température de 175°-180°, une proportion plus forte (40 pour 100) de chlorure d'aluminium et la précaution de faire passer le courant de chlorure de méthyle pendant toute une journée n'amenèrent pas à de meilleurs résultats.

D'après M. Friedel, le chlorure de zinc doit être préféré au chlorure d'aluminium dans des expériences de ce genre. Ce dernier chlorure, en effet, ainsi que vient de le montrer M. Friedel, exerce une action décomposante sur les substances dont il a favorisé la synthèse.

Nos expériences seront donc reprises avec le chlorure de zinc, et nous comptons employer la pyridine, et non plus les bases homologues, comme point de départ.

V. — Essais d'hydrogénation de la β-lutidine et de la β-collidine.

Les expériences entreprises dans le but d'hydrogéner la β-lutidine et la β-collidine n'ayant fourni aucun résultat positif, j'en donnerai ici un court résumé.

J'ai d'abord essayé l'action du phosphore rouge et de l'acide iodhydrique sur les deux bases. Celles-ci ont été chauffées à 100°, puis à 130°-140°, pendant plusieurs

heures dans des matras scellés à la lampe, avec un exces d'acide iodhydrique et de phosphore.

A l'ouverture des matras, la pression était très forte; il s'était formé de nombreux cristaux d'iodure de phosphonium; parmi les gaz dégagés se trouvaient de l'hydrogène et du phosphure d'hydrogène. Les bases régénérées ont été distillées, puis analysées; mais les températures d'ébullition et les nombres donnés par l'analyse ont montré qu'il n'y avait pas eu fixation d'hydrogène.

Les deux bases ont été ensuite chauffées sous pression et à haute température avec un grand excès d'acide iodhydrique fumant; dans ces conditions, elles ne sont pas hydrogénées; il se forme des polyiodures. La β-collidine, notamment, donne naissance à un triiodure $C^8H^{12}AzI^3$.

Sur le bienveillant conseil de M. Wurtz, j'ai alors essayé d'hydrogéner les deux bases en question au moyen d'un mélange d'acide iodhydrique et de tournure de cuivre.

Une fiole contenant 150^{gr} d'acide iodhydrique concentré a été plongée dans un mélange de glace et de sel. Par un entonnoir à robinet, on y a laissé tomber goutte à goutte 15^{gr} de β-collidine, puis on a ajouté à la liqueur du cuivre en tournure par portions de 10^{gr}. L'expérience a été continuée pendant quatre jours; de temps à autre, on ajoutait une nouvelle quantité d'acide iodhydrique ou de tournure de cuivre, en ayant toujours soin d'empêcher la température de s'élever. Finalement, j'ai décanté; j'ai ajouté un grand excès d'eau pour précipiter l'iodure cuivreux; j'ai filtré et séparé tout le cuivre restant, au moyen de l'hydrogène sulfuré. Après une nouvelle filtration, j'ai concentré la liqueur au bain-marie; la base mise en liberté passait entre 192° et 199°. Elle a fourni les nombres suivants à l'analyse :

	gr
Matière....................	0,3820
Acide carbonique...........	1,1130
Eau........................	0,3249

	Trouvé.	Théorie pour $C^8H^{11}Az$.	Théorie pour $C^8H^{13}Az$.
C..........	79,46	79,33	78,05
H..........	9,45	9,10	10,56

Enfin, je me suis adressé au procédé général qui a permis à Hoffmann de préparer les bases hydropyridiques.

En partant de l'iodométhylate de β-lutidine, je pouvais espérer obtenir une dihydrocollidine, d'après la réaction indiquée par Hoffmann ([1]) :

$$C^7H^9Az, CH^3I + KHO = KI + O + C^8H^{13}Az.$$

J'ai donc préparé l'iodométhylate de β-lutidine en faisant arriver goutte à goutte une solution éthérée d'iodure de méthyle dans une solution éthérée de lutidine.

L'iodométhylate se forme lentement; il cristallise en fines et petites aiguilles blanches, tandis qu'au fond de la fiole se dépose une masse gommeuse qui se convertit à la longue en une croûte cristalline.

J'ai observé la formation de dépôts gommeux semblables dans la préparation de l'iodométhylate de β-collidine et de l'iodéthylate de β-lutidine.

La combinaison de cette dernière base avec l'iodure de méthyle semble très altérable à l'air et à la lumière :

Matière....................	$0^{gr},3230$
Iodure d'argent...........	$0^{gr},3115$

	Trouvé.	Théorie pour C^7H^9Az, CH^3I.
I pour 100............	52,10	51,00

L'iodométhylate a été mélangé avec un excès de potasse caustique; on a ajouté une petite quantité d'eau de manière à obtenir une masse pâteuse, suivant les prescrip-

([1]) *Deutsche Chem. Gesellschaft*, t. XIV, p. 1497.

tions d'Hoffmann, et l'on a distillé au bain de sable. Une huile brune surnageant le liquide aqueux a passé à haute température. Cette huile était douée d'une odeur âcre et piquante, prenant fortement à la gorge. Le tout a été repris par l'éther qui a été chassé. Le résidu passait presque entièrement entre 175° et 185°, il constituait une base d'odeur particulière, très âcre et très désagréable, colorée en jaune, presque insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther et dans l'alcool.

La base a été dissoute dans l'acide chlorhydrique, puis traitée par le chlorure de platine : un sel jaune floconneux s'est aussitôt déposé ; mais, à peine l'avais-je jeté sur un filtre pour le laver qu'il s'est décomposé, et il n'est plus resté sur le filtre qu'une masse noirâtre contenant du platine réduit. D'autres essais faits pour préparer le chloraurate n'ont pas mieux réussi.

Ce sel est rapidement décomposé, comme si l'hydrogène fixé sur la lutidine se dégageait brusquement et réduisait les chlorures d'or et de platine. La *tétrahydroquinoléine,* en solution chlorhydrique, se comporte de la même manière avec le chlorure d'or et le perchlorure de fer ; dans certaines conditions, elle réduit avec une grande rapidité le chlorure de platine.

Je n'insisterai pas davantage sur cette série de recherches infructueuses ; qu'il me soit seulement permis de mentionner quelques essais de synthèse d'une dihydroparvoline.

J'ai préparé l'iodéthylate de β-lutidine et l'iodométhylate de β-collidine et je les ai traités par la méthode de Hoffmann, dans l'espoir d'obtenir deux dihydroparvolines isomériques :

$$C^7H^9Az, C^2H^5I + KHO = O + KI + C^9H^{15}Az,$$
$$C^8H^{11}Az, CH^3I + KHO = O + KI + C^9H^{15}Az.$$

Dans les deux expériences, j'ai obtenu des produits ba-

siques, doués d'une odeur très âcre et très pénétrante, presque insolubles dans l'eau, solubles dans l'éther et dans l'alcool, distillant entre 200° et 220°, mais réduisant les chlorures d'or et de platine avec une énergie remarquable, même en solution chlorhydrique ([1]).

L'iodométhylate de β-collidine se prépare comme le composé correspondant de la β-lutidine. Il cristallise en fines et petites aiguilles blanches, entrelacées; ces aiguilles sont d'une grande légèreté. Comme l'iodométhylate de β-lutidine, celui de β-collidine est altérable à l'air et à la lumière.

	Trouvé.	Théorie pour $C^8H^{11}Az + CH^3I$.
I pour 100...........	49,50	48,29

Matière....................	$0^{gr},2960$
Iodure d'argent...........	$0^{gr},2711$

VI. — Hydrates pyridiques.

Hoogewerf et van Dorp ([2]), en laissant la quinoléine et la lépidine séjourner au contact d'une atmosphère saturée d'humidité, ont obtenu deux hydrates possédant approximativement la composition suivante :

$$C^9H^7Az + 1\tfrac{1}{2}H^2O \quad \text{et} \quad C^{10}H^9Az + 2H^2O.$$

J'ai observé un fait analogue en abandonnant une certaine quantité de β-collidine sous une cloche renfermant un cristallisoir rempli d'eau. Au bout de deux mois en-

([1]) Hofmann a sans doute réussi à préparer des hydrures pyridiques, parce qu'il est parti des iodométhylate, iodéthylate, iodamylate de pyridine. La pyridine et ses dérivés d'addition doivent posséder un plus grand pouvoir attractif que les homologues supérieurs, tels que la lutidine et la collidine.

([2]) *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*, t. Ier, n° 1, p. 9 à 10.

viron, la base a été analysée. Les nombres obtenus ont conduit à la formule

$$C^8 H^{11} Az + H^2 O.$$

	Trouvé.				Théorie pour $C^8H^{13}AzO$.
	I.	II.	III.	IV.	
C pour 100...	69,54	68,80	69,05	68,79	69,06
H » ...	9,80	9,59	9,43	9,61	9,36

		gr
I.	Matière....................	0,1696
	Acide carbonique...........	0,4325
	Eau	0,1495
II.	Matière....................	0,2184
	Acide carbonique...........	0,5511
	Eau........................	0,1886
III.	Matière....................	0,2200
	Acide carbonique...........	0,5570
	Eau........................	0,1866
IV.	Matière....................	0,1546
	Acide carbonique...........	0,3900
	Eau........................	0,1336

La β-lutidine semble également fixer une molécule d'eau dans les mêmes conditions; malgré les nombres concordants donnés par l'analyse, il est difficile d'admettre que ces hydrates soient des composés bien définis.

Suivant Hoogewerf et van Dorp, si l'on abandonne les hydrates de quinoléine et de lépidine dans un creuset fermé, ils perdent de l'eau d'abord plus vite, puis plus lentement. Je n'ai rien observé de semblable avec l'hydrate de β-collidine. Les analyses III et IV ont été faites l'une trois mois, l'autre quatre mois après que la base avait été exposée à l'influence d'une atmosphère saturée d'humidité.

VII. — Distillation fractionnée des huiles de brucine.

Les huiles de brucine se préparent comme la quinoléine brute. Elles ont la même apparence que celle-ci; leur odeur est ammoniacale et pyridique. 500gr de ces huiles ont été soumis à la distillation fractionnée. On les a distillés en une fois, et l'on a isolé les fractions suivantes :

90°-115°	115°-160°	160°-165°	165°-175°	175°-185°	185°-200°
200°-210°	210°-220°	220°-230°	230°-250°	250°-280°	

A cette température, il ne restait plus de liquide dans le ballon.

Dans une seconde série, on a pris les mêmes fractions, en ayant soin de séparer les fractions 170°-175° et 185°-190°, comme on avait fait dans la distillation de la quinoléine brute.

Une troisième et une quatrième séries ont été exécutées comme les deux premières, avec un appareil à trois boules petit format. Les dix dernières séries ont été effectuées dans des ballons à long col semblables à ceux qui m'avaient servi dans la distillation des fractions supérieures de la quinoléine brute.

Après ces dix séries de fractionnements, on a pesé les principales fractions :

La fraction	165°-170°	pesait.......	50gr
»	175-185	»	11
»	190-200	»	40
»	210-220	»	5
»	230-250	»	230
»	250-275	»	125

L'apparence des bases pyridiques dérivées de la brucine est plus belle que celle des bases pyridiques de la cinchonine.

Après une première série de fractionnements, j'ai obtenu des bases incolores jusqu'à 195°. La fraction 164°-170° était particulièrement limpide.

La séparation des bases de la brucine est très facile.

EXAMEN DES FRACTIONS INFÉRIEURES.

Fraction 90°-115°. — Les huiles de brucine commencent à bouillir vers 90° en dégageant de l'ammoniaque.

La première fraction a été recueillie dans un matras entouré d'un mélange réfrigérant, mais on n'a pas trouvé de méthylamine. L'eau avait entraîné une quantité assez notable de bases douées d'odeur pyridique et formant une couche surnageant le liquide aqueux. On a décanté, puis on a additionné ce liquide de fragments de potasse caustique qui n'a presque rien séparé; enfin on a épuisé par l'éther. La portion décantée a été réunie au résidu de la distillation de l'éther, et le tout a été mis à part.

Fraction 115°-160°. — Cette fraction était petite; elle contenait de l'eau. Elle a été traitée comme la fraction précédente, et l'on a distillé le tout.

Trois fractionnements ont été exécutés de 115° à 130°; et de 130° à 140° passaient des produits basiques et des produits neutres; ceux-ci ont été séparés, au moyen de l'éther, des fractions rendues fortement acides au moyen de l'acide chlorhydrique.

De 130° à 140° passaient quelques gouttes de liquide; la fraction 150° à 160° était la plus abondante.

Les fractions 115°-130°, 130°-140° contenaient des bases d'odeur pyridique insolubles dans l'eau. Dans la dernière distillation, la fraction 130°-140° est presque entièrement rentrée dans la fraction 150°-160°; à cette température, le ballon était sec.

La base contenue dans la fraction 150°-160° a été purifiée, puis rectifiée de nouveau.

Elle passait entre 152°-158°. Elle était insoluble dans l'eau, et son odeur rappelait celle de la lutidine.

La fraction 160°-164° était minime.

La fraction 164°-170° a été purifiée; elle contenait une base bouillant à 166°-167° (non corrigé), incolore, très réfringente, insoluble dans l'eau, présentant, en un mot, tous les caractères de la β-lutidine.

Analyses.

		gr
I.	Matière	0,4535
	Platine	0,1415
II.	Matière	0,4690
	Acide carbonique	0,4570
	Eau	0,1440

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Théorie pour $(C^7H^9AzHCl)^2 + PtCl^4$.
C.....	»	26,57	26,84
H.....	»	3,40	3,20
Pt....	31,20	»	31,47

La fraction 170°-175° contenait un mélange de β-lutidine et d'α-collidine.

Fraction 175°-185°. — Dans cette fraction se trouvait une base présentant les principaux caractères de la première collidine de la cinchonine. Elle a été purifiée, puis transformée en chlorhydrate et en chloroplatinate qui a été analysé. Ce sel se présentait sous la forme d'un précipité jaune foncé, non cristallin.

		gr
I.	Matière	0,2900
	Platine	0,0867
II.	Matière	0,4037
	Acide carbonique	0,4300
	Eau	0,1410

	Trouvé.		Théorie pour
	I.	II.	$(C^8H^{11}Az\,HCl)^2 + PtCl^4$.
C.....	»	29,02	29,35
H....	»	3,87	3,66
Pt....	29,90	»	30,12

Fraction 190°-200°. — La base contenue dans cette fraction a été purifiée. Elle était incolore, réfringente, mobile, insoluble dans l'eau. Elle bouillait à 196°-197° (non corrigé), et il m'a été facile de l'identifier avec la β-collidine de la cinchonine.

Analyses.

		gr
I.	Matière.....................	0,3870
	Platine.....................	0,1168
II.	Matière.....................	0,3568
	Acide carbonique..........	0,3900
	Eau........	0,1210

	Trouvé.		Théorie pour
	I.	II.	$(C^8H^{11}Az\,HCl)^2 + PtCl^4$.
C.....	»	29,80	29,35
H....	»	3,77	3,66
Pt....	30,18	»	30,12

Le chloroplatinate analysé se présentait sous la forme d'une poudre cristalline d'un rouge orangé foncé.

J'ai également préparé et analysé le chloroplatinite. Après une heure d'ébullition, ce sel s'est déposé en petites paillettes d'un jaune clair.

Matière..................	0gr,2580
Platine..................	0gr,0865

	Trouvé.	Théorie pour $PtCl^2 \left< \begin{matrix} C^8H^{11}AzCl \\ C^8H^{11}AzCl \end{matrix} \right.$.
Pt pour 100...	33,52	33,90

Avec une autre portion du chloroplatinate, j'ai obtenu le sel double

$$[(C^8H^{11}Az, HCl)^2 + PtCl^4] + [PtCl^2(C^8H^{11}AzCl)^2],$$

Matière	$0^{gr},2550$	
Platine....................	$0^{gr},0805$	

	Trouvé.	Théorie.
Pt pour 100......	31,56	31,90

Ce sel s'obtient facilement en chauffant le chloroplatinate avec un excès d'eau distillée jusqu'à dissolution complète, et en maintenant l'ébullition pendant quelques minutes seulement. De petites paillettes orangées ne tardent pas à se déposer par le refroidissement.

Fraction 210°-220°. — Comme nous l'avons vu, cette fraction ne renfermait que 5^{gr} d'une base colorée en jaune. Cette base purifiée constituait un liquide incolore, plus lourd que l'eau. Le chloroplatinate se présentait sous la forme d'un précipité jaune orangé foncé.

Les analyses de ce sel ne m'ont pas donné des nombres constants. Cependant ces nombres se rapprochaient de ceux qu'exige la formule de la quinoléine. D'ailleurs, en présence de la quantité si minime de matière contenue dans les fractions 210°-220° et 220°-230°, j'incline à croire qu'il n'y a ni tétrahydroquinoléine ni dihydroquinoléine dans les huiles de la brucine. Je n'ai pas examiné les fractions 230°-250° et 250°-275°.

On remarquera que la distillation des huiles de brucine s'arrête à 280° environ. D'après cela, ces huiles ne renferment pas les homologues supérieurs de la quinoléine et de la lépidine qui existent dans la quinoléine brute. Ces homologues bouillent, en effet, à 300° et au-dessus.

VIII. — Actions physiologiques des bases pyridiques et quinoléiques.

Après avoir étudié les bases pyridiques et quinoléiques, au point de vue chimique, j'ai pensé qu'il serait intéres-

sant de faire connaître leurs principales propriétés physiologiques.

Mon ami, M. Marcus, a bien voulu se joindre à moi pour étudier, à ce point de vue spécial, la β-collidine, la β-lutidine, la pyridine et la quinoléine.

Je vais donner ici un résumé aussi court que possible de ces recherches.

La β-collidine est douée d'un fort pouvoir toxique et n'a, sous ce rapport, aucune analogie avec la cinchonine dont elle dérive. Des injections sous-cutanées à la dose de $0^{gr},05$ à $0^{gr},15$ provoquent un affaiblissement général et progressif et paralysent l'action des centres psychomoteurs. Les mouvements réflexes sont conservés dans toute leur intégrité physiologique, sauf ceux de la cornée, qui sont complètement abolis. Les observations kymographiques ont montré une diminution dans la pression sanguine : le muscle cardiaque s'affaiblit peu à peu, la température baisse et le cœur s'arrête en diastole.

A faible dose, la base provoque seulement une crise passagère, caractérisée par les mêmes phénomènes. Elle est éliminée par les organes de sécrétion, dont elle excite l'action, et l'organisme reprend ses fonctions normales; mais l'abolition des réflexes cornéens persiste.

La β-lutidine a manifesté des propriétés toxiques plus considérables que la base précédente; elle n'abolit pas les réflexes cornéens comme la β-collidine.

La pyridine provoque, au début, des phénomènes d'empoisonnement semblables à ceux que nous avons observés en expérimentant les autres bases pyridiques : affaiblissement général, vertiges, etc. Elle excite d'une manière notable l'action des principaux organes de sécrétion, et ne tarde pas à amener la mort.

Les bases pyridiques sont dangereuses à respirer; si l'on introduit une grenouille ou un cobaye, sous une cloche, à côté d'un verre à pied contenant de la β-collidine, l'ani-

mal est bientôt saisi de vertiges et présente tous les signes d'un empoisonnement progressif. Si l'on met dans le verre à pied de la β-collidine chauffée à une température voisine de son point d'ébullition, l'animal meurt très rapidement.

Le chlorhydrate de quinoléine, après avoir été essayé sur nous-mêmes, a été administré à la dose de 1^{gr} à $1^{gr},50$ à des malades atteints de fièvre.

Il résulte d'une série d'observations cliniques faites par M. Marcus que ce sel est très efficace dans les cas de fièvre de résorption. On sait que le sulfate de quinine a une action peu marquée dans cette sorte de fièvre dite hectique.

Le sulfate de quinine est antithermique ; le chlorhydrate de quinoléine possède non seulement cette propriété, mais encore modifie la cause pyrétogène elle-même.

TROISIÈME PARTIE.

I. — Sur la constitution et sur l'isomérie des bases pyridiques.

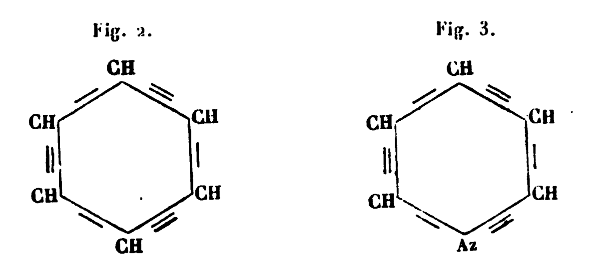
La belle synthèse de Ramsay a permis de se faire une première idée de la constitution des bases pyridiques.

Dans la réaction de l'acétylène sur l'acide cyanhydrique, la pyridine se forme comme un véritable produit de condensation moléculaire,

$$2\begin{pmatrix} CH \\ ||| \\ CH \end{pmatrix} + CAzH = C^2H^2 - CAzH - C^2H^2.$$

Étant données la constitution de l'acétylène et la propriété que possède sa molécule de subir une condensation triple pour produire la benzine, on conçoit l'hypothèse de

Kœrner sur la constitution de la pyridine : il considère cette base comme étant la benzine dans laquelle un groupe $(CH)'''$ serait remplacé par 1at d'azote trivalent :



Suivant Wurtz (¹), les autres hydrocarbures acétyléniques, tels que l'allylène, le crotonylène, pourront se prêter à la synthèse des bases homologues de la pyridine. Jusqu'ici, aucun essai de ce genre n'a été tenté ; c'est l'étude des produits d'oxydation des différentes bases pyridiques qui seule a jeté un nouveau jour sur la constitution de ces bases.

En 1871, Dewar, le premier, oxyda la picoline du goudron animal. La même année, il avait exposé ses idées sur la constitution des bases pyridiques (²) ; pour lui, comme pour Körner, la pyridine est une benzine dont un groupe CH est remplacé par 1at d'azote ; les homologues de la pyridine ont une constitution analogue à celle des homologues supérieurs de la benzine ; la picoline est une *méthylpyridine*, la lutidine une *diméthylpyridine*, mais il peut y avoir aussi une *éthylpyridine*.

L'acide dicarbopyridique est comparable à l'acide phtalique. Enfin, il faut rapprocher le pyrrol de l'indol, la pyridine de la quinoléine et ces deux bases des composés

(¹) *Association française pour l'avancement des Sciences* (1877), p. 351.

(²) *Chemical News*, t. XXIII, p. 38. — *Zeitschrift für Chemie*, t. VIII, p. 116.

aromatiques. Dewar exprime ces analogies par les formules de constitution suivantes :

C^2H^2	C^6H^4	C^6H^4	C^2H^2	C^5H^3Az	C^2H^2	C^6H^4
C^2H^2	C^2H^2	C^2H^2	$CAzH$	C^2H^2	AzH	AzH
C^2H^2	C^2H^2	C^6H^4	C^2H^2	C^2H^2	C^2H^2	C^2H^2
Benzine.	Naphtaline.	Anthracène ou phénanthrène.	Pyridine.	Quinoléine.	Pyrrol.	Indol.

Il est remarquable de voir combien ces prévisions se sont trouvées peu à peu justifiées.

Ainsi, lorsqu'on traite la picoline par le permanganate de potassium, les choses se passent, selon Dewar, comme si cette base contenait une véritable chaîne latérale (CH^3) qui serait oxydée, et un groupe azoté (C^5H^4Az) résistant à l'oxydation. Or les choses se passent d'une manière semblable lorsqu'on oxyde les composés aromatiques à chaîne latérale.

L'interprétation de Dewar est fondée sur une analogie réelle ; nous allons voir qu'elle était exacte.

Et d'abord, si l'hypothèse de Körner est vraie, si, comme l'a estimé Dewar, la série pyridique doit être assimilée à la série aromatique, on devra observer un parallélisme constant, des analogies certaines entre les propriétés et les réactions générales des deux séries. C'est ce que je vais examiner en m'appuyant sur les travaux publiés pendant ces trois dernières années.

Si l'on s'en rapporte aux constantes physiques des pyridines de différentes provenances, on remarque que les divergences observées, notamment dans la détermination des points d'ébullition et des densités, sont négligeables. De plus, toutes les tentatives faites pour oxyder les pyridines naturelles ou synthétiques ont échoué ; nous

admettrons donc qu'il n'y a qu'une pyridine, comme il n'y a qu'une benzine.

Considérons la picoline comme une méthylpyridine, ainsi que l'a fait Dewar. Cette base constitue dès lors un dérivé bisubstitué, et il doit y avoir trois picolines isomériques donnant trois acides monocarbonés différents. C'est ce qui a lieu ; on connaît, en effet, trois picolines et les trois acides correspondants.

Il existe de même plusieurs lutidines ; leur composition étant exprimée par la formule brute C^7H^9Az, on voit qu'elles pourront être formées par la substitution de deux groupes méthyle ou d'un groupe éthyle à l'hydrogène pyridique. Nous rencontrons ici le premier cas d'isomérie par compensation. Il y aura la même relation entre ces deux pyridines substituées qu'entre une diméthylbenzine et l'éthylbenzine.

D'autre part, l'isomérie de position nous montre qu'il doit exister six diméthylpyridines ; deux seulement sont connues. Comme la théorie prévoit trois éthylpyridines, il y a en tout neuf lutidines possibles. On ne connaît probablement qu'une éthylpyridine. Par contre, les six acides dicarbopyridiques prévus ont été isolés.

L'isomérie des collidines peut résulter de la substitution à l'hydrogène pyridique de trois groupes méthyle, d'un groupe propyle, d'un groupe isopropyle, de deux groupes méthyle et éthyle à la fois.

L'isomérie de position fait prévoir l'existence de six triméthylpyridines, trois propylpyridines, trois isopropylpyridines, dix méthyléthylpyridines ; il peut exister vingt-deux collidines.

On connaît un grand nombre de collidines, mais les constantes physiques et les propriétés de plusieurs d'entre elles ne sont pas assez nettement établies pour qu'on puisse les différencier avec certitude ; en outre, un grand nombre de ces bases n'ont pas encore été oxydées. Toutefois il

est très probable que, parmi les collidines de synthèse, celles dérivant de l'aldéhyde-ammoniaque, de l'aldol-ammoniaque, du chlorure et du bromure d'éthylidène, sont identiques.

Comparons maintenant les propriétés de la pyridine et de la benzine.

Ce qui nous frappe d'abord, c'est la grande stabilité de la molécule pyridique. La pyridine présente même une plus grande résistance aux agents d'oxydation que la benzine. Lorsque ces agents sont très puissants, on sait que la molécule benzénique est détruite et qu'il se forme des acides carbonique et oxalique; la pyridine résiste même à l'action de l'acide nitrique fumant et de l'acide chromique.

Les autres bases pyridiques offrent une résistance moindre aux réactifs oxydants, semblables en cela aux homologues supérieurs de la benzine. Leur oxydation s'effectue comme celle des composés aromatiques à chaîne latérale, et ici l'analogie est complète.

Prenons pour exemple la picoline et le toluène; lorsqu'on oxyde les dérivés de la benzine à chaîne latérale, c'est celle-ci qui est d'abord oxydée, le noyau (C^6H^5) offrant à l'oxydation une résistance beaucoup plus notable, et il se forme des acides :

$$C^6H^5, CH^3 + 3O = H^2O + C^6H^5CO^2H,$$
$$C^5H^4Az, CH^3 + 3O = H^2O + C^5H^4Az, CO^2H.$$

Distillons avec un excès de chaux l'acide benzoïque et l'acide monocarbopyridique. Ces deux acides perdront du gaz carbonique, et la benzine d'une part, la pyridine d'autre part, seront régénérées :

$$C^6H^5, CO^2H = CO^2 + C^6H^6.$$
$$C^5H^4Az, CO^2H = CO^2 + C^5H^5Az.$$

Nous pouvons donc admettre l'existence d'un groupe

azoté, analogue au groupe (C^6H^5) dans les acides carbopyridiques. Lorsqu'il y a plusieurs chaînes latérales, elles sont oxydées successivement. L'oxydation ultime détermine toujours la formation du groupe carboxyle (CO OH.)

Ainsi la propylbenzine fournira de l'acide benzoïque; de même la propylpyridine (Cahours et Étard) donne un acide monocarboné, l'acide nicotianique :

$$C^6H^5, C^3H^7 + O^9 = 2\,CO^2 + 3\,H^2O + C^6H^5, CO\,OH$$
$$C^5H^4Az, C^3H^7 + O^9 = 2\,CO^2 + 3\,H^2O + C^5H^4Az, CO\,OH.$$

Par une oxydation énergique, la diméthylpyridine donnera un acide dicarboné correspondant à l'un des acides phtaliques :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \right. + O^6 = 2\,H^2O + C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO\,OH \\ CO\,OH \end{matrix} \right.$$
$$C^5H^3Az \left\langle \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \right. + O^6 = 2\,H^2O + C^5H^3Az \left\langle \begin{matrix} CO\,OH \\ CO\,OH \end{matrix} \right. .$$

La molécule d'acide phtalique se scinde en gaz carbonique et benzine; celle de l'acide dicarbopyridique fournit de la pyridine.

Si l'oxydation est ménagée, une des chaînes latérales peut rester intacte :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \right. + O^3 = H^2O + C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH^3 \\ CO\,OH \end{matrix} \right.$$
$$C^5H^3Az \left\langle \begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix} \right. + O^6 = 2\,H^2O + CO^2 + C^5H^3Az \left\langle \begin{matrix} CH^3 \\ CO\,OH. \end{matrix} \right.$$

La décomposition pyrogénée de l'acide toluique fournit du toluène ou méthylbenzine. Dans les mêmes conditions, l'acide homonicotianique donne de la méthylpyridine ou picoline.

Par l'oxydation de la collidine dérivant de l'aldéhyde-

ammoniaque on obtient un acide méthyldicarbopyridique

$$C^5H^2Az \begin{array}{l} \diagup CH^3 \\ - COOH \\ \diagdown COOH \end{array}$$

analogue à l'acide uvitique

$$C^6H^3 \begin{array}{l} \diagup CH^3 \\ - COOH. \\ \diagdown COOH \end{array}$$

De même que l'acide uvitique, oxydé par l'acide chromique, donne l'acide trimésique,

$$C^6H^3 \begin{array}{l} \diagup CH^3 \\ - COOH \\ \diagdown COOH \end{array} + O^3 = H^2O + C^6H^3 \begin{array}{l} \diagup COOH \\ - COOH, \\ \diagdown COOH \end{array}$$

de même un acide pyridine-tricarboné prend naissance dans l'oxydation d'un acide méthyldicarbopyridique, l'acide uvitonique de Böttinger :

$$C^5H^2Az \begin{array}{l} \diagup CH^3 \\ - COOH \\ \diagdown COOH \end{array} + O^3 = C^5H^2Az \begin{array}{l} \diagup COOH \\ - COOH \\ \diagdown COOH \end{array} + H^2O.$$

Une réaction synthétique du même ordre permet d'établir un autre rapprochement entre les acides carbopyridiques et carbobenzéniques.

On sait que l'acide orthotoluique est transformé par le permanganate de potassium en acide phtalique. Sous l'influence du même réactif, l'acide homonicotianique fournit l'acide cinchoméronique, l'un des acides dicarbopyridiques connus.

D'après Skraup, les acides carbopyridiques et les acides amidobenzoïques jouissent de cette propriété commune de perdre leur acide carbonique d'autant moins facilement que leurs points de fusion sont plus élevés.

Enfin, la synthèse de l'acide nicotianique s'effectue, comme celle de l'acide benzoïque, par l'hydratation des dérivés cyanés :

$$C^6H^5 - CAz + 2H^2O = C^6H^5, COOH + AzH^3,$$
$$C^5H^4Az, CAz + 2H^2O = C^5H^4Az, COOH + AzH^3.$$

Produits d'addition des bases pyridiques. — Le brome et le chlore peuvent s'additionner directement à la benzine et à ses produits de substitution; le chlore donne naissance aux composés

$$C^6H^6Cl^2, \quad C^6H^6Cl^4, \quad C^6H^6Cl^6.$$

Hofmann [1], en traitant une solution de chlorhydrate de pyridine par le brome, a obtenu un produit d'addition renfermant C^5H^5Az, Br^2 et se dédoublant facilement à une douce chaleur en brome et pyridine, comme M. Grimaux vient de le constater. Ce composé se dissout à froid dans le chloroforme, mais, par l'ébullition de ce solvant pendant quelques minutes, se transforme en aiguilles rouges, insolubles, fusibles à 126°, qui paraissent être le bromhydrate de bromure de pyridine, $C^5H^5AzBr^2, HBr$. Ce composé perd tout son brome par l'hydrogène sulfuré, et régénère du bromhydrate de pyridine. (E. Grimaux, communication particulière.)

La pyridine et les bases homologues fixent 2^{at}, 4^{at} ou 6^{at} d'hydrogène. Wischnegradsky a décrit une hexahydrolutidine; l'isochloropyridine de Ciamician et Dennstedt [2] fixe également 6^{at} d'hydrogène.

Depuis les remarquables travaux d'Hofmann, de Kœnigs [3] et de Schotten [4], on sait que la pipéridine est une hexahydropyridine. Je reviendrai tout à l'heure sur ce point important.

---

(1) *Deutsche chem. Gesellschaft,* t. XII, p. 984.
(2) *Ibid.,* t. XIV, p. 1153.
(3) *Ibid.,* t. XII, p. 2341.
(4) *Ibid.,* t. XV, p. 421.

Les recherches de Cahours et Étard ont montré que la nicotine est un tétrahydrure d'isodipyridine

$$C^{10}H^{14}Az^2 + O^2 = C^{10}H^{10}Az^2 + H^4O^2.$$

Weidel, en traitant le picolate de sodium par l'amalgame de sodium a obtenu un acide oxysorbique, par la fixation d'une molécule d'eau et de 4^{at} d'hydrogène :

$$C^6H^5AzO^2 + H^4 + H^2O = C^6H^8O^3 + AzH^3.$$

Cahours et Étard ont préparé une dihydrocollidine $C^8H^{13}Az$ isomère de la tropidine. Hofmann a réalisé également la synthèse de plusieurs dihydrures pyridiques, entre autres d'une dihydropicoline et d'une dihydrocorindine (5).

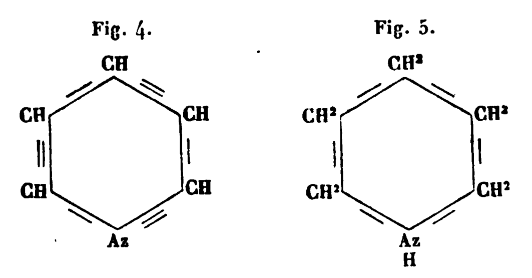
Les acides aromatiques fixent en général 2^{at} d'hydrogène. Il suffit de citer les acides hydrocinnamique, hydrocoumarique, etc. Dans la distillation de l'acide hydropyromellique, il se forme de l'acide tétrahydrophtalique, lequel fixe 2^{at} d'hydrogène pour se transformer en acide hexahydrophtalique. Ainsi l'acide phtalique fixe 2^{at}, 4^{at} ou 6^{at} d'hydrogène (Baeyer) (1).

Nous avons vu que la pipéridine doit être considérée comme une hexahydropyridine. La constitution de la pyridine, telle que l'a conçue Koerner, rend très bien compte de ce fait; les doubles liaisons qui unissent entre eux les carbones et l'azote dans la pyridine se détruisent, et les 5^{at} de carbone ainsi que l'atome d'azote ne sont

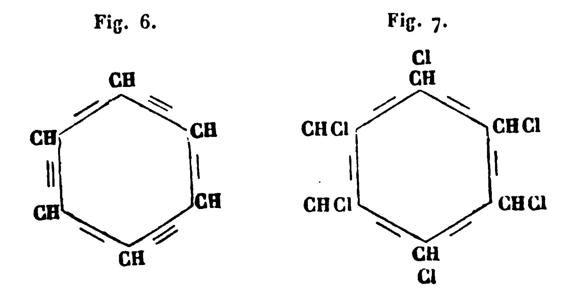
(1) D'après Wischnegradsky, les bases pyridiques existent à l'état d'hydrures dans les alcaloïdes. On ne les retrouve pas parmi les produits de la distillation des alcaloïdes avec la potasse, parce qu'ils sont détruits presque aussitôt formés par l'action oxydante de celle-ci. L'existence de la tétrahydroquinoléine dans la quinoléine brute, ses propriétés réductrices énergiques, sa facile transformation en quinoléine, et surtout la quantité minime de cette base qui existe dans la quinoléine brute, rendent l'hypothèse de Wischnegradsky extrêmement vraisemblable.

(2) *Deutsche chem. Gesellschaft*, t. IV, p. 273.

plus réunis que par l'échange d'une atomicité. C'est ce qu'exprime la formule suivante proposée par Koenigs.



L'échange des atomicités se modifie de la même manière dans l'hexachlorure de benzine.



La constitution de ce composé est une preuve de la difficulté qu'éprouve le noyau benzénique à se détruire et à devenir chaîne ouverte. La constitution analogue des hexahydrures pyridiques rend aussi bien compte de la grande stabilité du noyau pyridique.

En résumé, les bases pyridiques jouissent, comme les carbures aromatiques, de la propriété de former des produits d'addition qui peuvent retourner facilement à la série primitive.

Produits de substitution de la pyridine. — On connaît un certain nombre de ces composés. Les produits chlorés et bromés ont été décrits par Hofmann, Anderson, Ciamician et Dennstedt. Nous les réunissons dans le

tableau suivant, en mettant en regard les composés aromatiques correspondants :

C^5H^4BrAz,	$C^5H^3Br^2Az$,	$C^5H^2Br^2Az, OH$,
C^6H^5Br,	$C^6H^4Br^2$,	$C^6H^3Br^2, OH$,
$C^6H^4Br^2Az, OH$,	C^5H^4ClAz,	$C^6H^4Cl^3Az$,
$C^6H^3Br^2, OH$,	C^6H^5Cl	$C^6H^2Cl^3, AzH^2$.

O. Fischer (¹) a obtenu l'acide pyridine-sulfoné en chauffant la pyridine avec un excès d'acide sulfurique concentré.

La distillation d'un mélange de pyridine-sulfite de sodium et de cyanure de potassium fournit la cyanopyridine. Les acides conjugués de la série pyridique se forment donc comme ceux de la série aromatique. La même analogie existe dans le mode de formation du benzonitrile et de la cyanopyridine.

Il nous reste à parler d'un composé pyridique important, la thiotétrapyridine ; son analogue dans la série aromatique est la thianiline, comme le montrent les réactions en vertu desquelles ces deux bases prennent naissance :

$$2(C^{10}H^{10}Az^2) + 2S = H^2S + (C^{10}H^9Az)^2S,$$
$$2(C^6H^7Az) \quad + 2S = H^2S + (C^6H^6Az)^2S.$$

Les deux bases sont diacides et leurs sels offrent une même composition. Ici donc l'analogie est complète.

Rappelons enfin que, dans les réactions qui donnent naissance à des dérivés aromatiques, il se forme le plus souvent deux isomères. C'est ce que nous voyons se produire dans la réaction de la potasse sur la cinchonine et la brucine. Comme nous le remarquerons plus loin, l'ammoniaque et la méthylamine provenant de la décomposi-

(¹) *Deutsche chem. Gesellschaft,* t. XV, p. 62.

tion pyrogénée de la gélatine réagissent sur la glycérine de manière à produire deux picolines, deux lutidines, deux collidines isomériques deux à deux (Weidel, Herzig, Anderson, Richard).

Si l'on considère les réactions que nous venons de passer en revue, les propriétés générales des composés pyridiques, leur isomérie, leur mode de formation, leurs dédoublements, il semble donc légitime d'étendre aux deux séries pyridique et aromatique l'analogie qui existe entre la pyridine et la benzine, en admettant l'hypothèse de Koerner comme le corollaire de la théorie si féconde de Kekulé.

II. — Sur la constitution de la quinoléine.

J'ai exposé les différentes synthèses de la quinoléine; je reviendrai ici sur quelques-unes d'entre elles, pour faire ressortir davantage les liens qui unissent la quinoléine à la série aromatique.

Kœrner reprenant l'hypothèse d'Erlenmeyer et Graebe, sur la constitution de la naphtaline, a émis l'idée que la quinoléine avait une constitution analogue et qu'elle était à la pyridine ce qu'est la naphtaline à la benzine.

Fig. 8.

Fig. 9.

La quinoléine doit donc avoir des analogies avec la pyridine, comme la naphtaline avec la benzine; elle doit en avoir aussi avec la naphtaline.

Le rapport qui existe entre la quinoléine et la pyridine a été établi dès les premières recherches sur les dérivés des alcaloïdes. Faisons remarquer d'abord la formation simultanée des deux séries dans la réaction de la potasse sur la cinchonine et sur la brucine.

La quinoléine se polymérise, comme la pyridine, sous l'influence du sodium, et la diquinoléine ainsi obtenue fournit à l'oxydation un acide dicarbopyridique décomposable en gaz carbonique et pyridine (Claus) ([1]). Les agents oxydants convertissent également la quinoléine en un acide dicarbopyridique. La pyridine peut donc être regardée comme un dérivé de la quinoléine ([2]).

Si l'on peut passer de la série quinoléique à la série pyridique, le passage inverse a été réalisé. Böttinger a effectué la synthèse de la quinoléine en distillant avec la chaux sodée le chlorhydrate d'un acide carbopyridique substitué, l'acide *aniluvitonique*.

Nous savons aujourd'hui que les bases de l'huile de Dippel se forment par l'action de l'ammoniaque et de la méthylamine sur la glycérine (Baeyer, Weidel et Ciamician). D'après les synthèses de Skraup, Doebner, Miller et Koenigs, nous voyons la glycérine et les bases aromatiques (aniline, naphtylamine) entrer en réaction pour donner naissance aux bases de quinoléine.

L'acide dicarbopyridique qui résulte de l'oxydation de la quinoléine se forme aux dépens du noyau benzénique seul; c'est aussi par la destruction de l'un des noyaux benzéniques que l'acide phtalique prend naissance dans l'oxydation de la naphtaline. Les dérivés de la naphtaline subissent une décomposition semblable, et le résultat ultime de la réaction est l'acide phtalique. De même les dérivés synthétiques de la quinoléine, que Skraup a obtenus, sont oxydés à l'état d'acide dicarbopyridique.

([1]) *Deutsche chem. Gesellschaft*, t. XIV, p. 1939.

([2]) *Ibid.*, t. XIV, p. 983.

Cette analogie nous amène tout naturellement à rapprocher la quinoléine de la naphtaline.

Comme la naphtaline, la quinoléine et les bases congénères peuvent fixer 4[at] d'hydrogène. La synthèse de Perkin nous montre que la pyridine dérive de la naphtaline; nous venons de voir qu'elle dérive aussi de la quinoléine.

En chauffant un mélange de nitro-naphtaline, d'α-naphtylamine, de glycérine et d'acide sulfurique, Skraup a réalisé la synthèse d'une base présentant des analogies avec les bases quinoléiques, et qu'il a appelée *α-naphtoquinoléine*.

D'après Bedall et Fischer ([1]), l'oxyquinoléine présente plus d'une analogie avec les naphtols; ainsi, lorsqu'elle se combine avec les composés diazoïques, elle forme des matières colorantes qui ressemblent tout à fait à celles qu'on obtient en partant du β-naphtol.

Le β-naphtol peut être transformé en β-naphtylamine. S'appuyant sur cette donnée, Bedall et Fischer ont traité l'oxyquinoléine par le chlorure de zinc ammoniacal et l'ont transformée en amidoquinoléine. Citons également les *toluquinoléines* synthétiques de Skraup ([2]). Ces bases, isomériques avec les lépidines, ne donnent pas, comme ces dernières, d'acide tricarbopyridique à l'oxydation, mais le même acide dicarboné que la quinoléine. Cette isomérie et la formation de l'acide dicarbopyridique s'expliquent facilement en supposant deux groupes, l'un benzénique, l'autre pyridique, dans la quinoléine. Les lépidines résulteraient de la fixation du méthyle (CH^3) au noyau pyridique; dans les toluquinoléines, au contraire, le méthyle serait lié au noyau benzénique. Très récemment, en distillant la morphine avec la poudre de zinc,

([1]) *Deutsche chem. Gesellschaft,* t. XIV, p. 2570.
([2]) *Monatshefte für Chemie,* t. II, p. 139 à 171.

von Gerichten et Schrötter (1) ont obtenu de la pyridine, de la quinoléine, du phénanthrène et une base en $C^{17}H^{11}Az$, qu'ils considèrent comme la *phénanthroquinoléine.*

Ainsi l'on connaît dans la série quinoléique un composé qui est à la quinoléine ce que le phénanthrène est à la naphtaline.

Il y a donc une analogie remarquable entre la quinoléine et la naphtaline. Cette analogie ressort mieux encore de l'étude des produits d'addition et de substitution de la quinoléine.

Produits d'addition. — Les bases hydroquinoléiques sont très instables, ainsi que le prouvent leurs propriétés réductrices énergiques; les tétrahydroquinoléines sont rapidement transformées en quinoléine même par les oxydants faibles.

Le brome donne, avec la quinoléine, un tétrabromure $C^9H^7AzBr^4$ très instable, qui se transforme dans diverses conditions en un dérivé stable, cristallisé, le bromhydrate de bibromure de quinoléine, $C^9H^7AzBr^2, HBr$, auquel l'hydrogène sulfuré, l'eau et les alcalis enlèvent le brome d'addition pour régénérer la quinoléine ou son bromhydrate. (E. Grimaux, communication particulière.)

Les produits d'addition de la quinoléine partagent donc avec les produits d'addition de la pyridine, de la benzine et de la naphtaline la propriété de retourner facilement à la série primitive.

Produits de substitution. — Parmi les produits de substitution de la quinoléine je citerai, en première ligne, les oxyquinoléines ou *quinophénols.* Ces dérivés sont analogues aux naphtols par leur mode de formation, par leurs propriétés, par leurs réactions générales.

---

(1) *Deutsche chem. Gesellschaft,* t. XV, p. 376.

La nitroquinoléine se comporte comme la nitronaphtaline en présence de l'hydrogène naissant :

$$C^9H^6Az^2O^2 + H^6 = 2H^2O + C^9H^6Az\,AzH^2,$$
$$C^{10}H^7Az\,O^2 + H^6 = 2H^2O + C^{10}H^7 - AzH^2.$$

La cyanoquinoléine prend naissance dans les mêmes conditions que la cyanonaphtaline.

Ces deux dérivés subissent la même transformation par l'action de la potasse :

$$C^{10}H^7 - CAz + 2H^2O = AzH^3 + C^{10}H^7\quad COOH,$$
$$C^9H^6Az\,CAz + 2H^2O = AzH^3 + C^9H^6Az\,COOH.$$

L'acide qui se forme dans cette réaction appartient à la série des acides *carboquinoléiques*.

Ces acides peuvent être rapportés à trois termes principaux :

1° Les acides monocarboquinoléiques

$$C^9H^6Az\,CO^2H,$$

correspondant à l'acide naphtoïque

$$C^{10}H^7\,CO^2H;$$

2° Les acides dicarboquinoléiques

$$C^9H^5Az\begin{matrix}\diagup CO^2H \\ \diagdown CO^2H\end{matrix},$$

correspondant à l'acide dicarbonaphtalique

$$C^{10}H^6\begin{matrix}\diagup COOH \\ \diagdown COOH\end{matrix};$$

3° Les acides oxycarboquinoléiques

$$C^9H^5Az\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown CO^2H\end{matrix},$$

qui correspondent à l'acide oxynaphtoïque

$$C^{10}H^{6}\begin{cases}OH\\COOH.\end{cases}$$

Distillés avec la chaux, ils se décomposent en gaz carbonique et quinoléine ou oxyquinoléine

$$C^{9}H^{6}Az - CO^{2}H = CO^{2} + C^{9}H^{7}Az.$$

$$C^{9}H^{5}Az\begin{cases}OH\\CO^{2}H\end{cases} = CO^{2} + C^{9}H^{6}AzOH.$$

De même, les acides naphtoïques fournissent de la naphtaline ou du naphtol

$$C^{10}H^{7} - CO^{2}H = CO^{2} + C^{10}H^{8},$$

$$C^{10}H^{6}\begin{cases}OH\\CO^{2}H\end{cases} = CO^{2} + C^{10}H^{7}OH.$$

L'ensemble des synthèses de la quinoléine, l'analogie constante que l'on remarque entre les propriétés des dérivés de cette base et celles des dérivés de la naphtaline, le parallélisme des réactions que nous venons d'exposer, tout semble rattacher la série de la quinoléine à la série aromatique.

Ainsi les faits acquis aujourd'hui à la Science nous permettent de considérer les bases pyridiques et les bases de quinoléine comme appartenant à une même série, que l'on pourrait peut-être définir une série aromatique à noyau azoté. Si l'hypothèse de Körner exige des recherches plus étendues pour être complètement justifiée, il n'en demeure pas moins certain que les propriétés et les réactions générales des bases pyridiques et quinoléiques trouvent une explication très satisfaisante dans la théorie de Kekulé. D'ailleurs les résultats nouveaux concordent avec les anciens, et l'on s'appuie déjà sur les données actuelles pour aborder le problème de la synthèse des alcaloïdes.

Mais la solution de ce difficile problème paraît encore éloignée : en effet, les isomères des termes les plus simples des séries pyridique et quinoléique sont en nombre beaucoup plus considérable que les dérivés correspondants de la benzine, et leur étude complète est encore à faire.

Dans notre pensée, la théorie de Kekulé permettra d'élucider la constitution des alcaloïdes comme elle a fait connaître celle des dérivés benzéniques.

CONCLUSIONS.

Les recherches expérimentales exposées dans la seconde Partie de ce Mémoire ont conduit à la découverte d'un certain nombre de faits nouveaux, que je résumerai comme il suit :

1° La distillation de la cinchonine avec la potasse fournit plusieurs bases pyridiques isomériques deux à deux, parmi lesquelles se trouvent notamment deux lutidines et deux collidines.

Les premières fractions contiennent une base de la série grasse, la méthylamine, et des éthers gras, au nombre desquels on rencontre l'acétate d'amyle.

2° La distillation de la brucine avec la potasse donne également naissance à une petite quantité de produits neutres et à des bases pyridiques, entre autres à la β-lutidine et à la β-collidine.

Les fractions inférieures contiennent une base pyridique, insoluble dans l'eau, qui constitue probablement une autre lutidine.

3° La β-lutidine a été séparée d'avec son isomère et obtenue à l'état de pureté au moyen d'un procédé général, qui permet de purifier facilement les bases pyridiques et quinoléiques.

4° Le chloraurate de β-lutidine subit des modifications semblables à celles des chloroplatinates pyridiques, qui

étaient regardées jusqu'ici comme caractéristiques. L'oxydation ménagée de la base fournit l'acide nicotianique.

La β-lutidine est un poison violent; elle possède des propriétés toxiques plus énergiques que la β-collidine.

5° Il existe une collidine bouillant à 196° (β-collidine) dans la quinoléine brute provenant de la cinchonine et de la brucine. Par la découverte de cette base, j'ai contribué à établir définitivement l'isomérie des bases pyridiques dérivées de la cinchonine et de la brucine avec les bases pyridiques du goudron de houille et de l'huile animale de Dippel.

6° L'oxydation ménagée de la β-collidine fournit un acide carbopyridique, l'acide homonicotianique, analogue à l'acide toluique. Par une oxydation ultérieure, cet acide se transforme en acide cinchoméronique.

Ces faits permettent de considérer la β-collidine comme une méthyléthylpyridine, c'est-à-dire comme le premier homologue mixte supérieur de la pyridine, analogue à la méthyléthylbenzine.

L'oxydation à chaud de la β-collidine fournit de l'acide nicotianique. La β-collidine est antipyrétique, elle constitue un poison énergique et jouit de la curieuse propriété d'abolir les réflexes cornéens.

7° Il existe une tétrahydroquinoléine dans la quinoléine brute provenant de la cinchonine. Cette base est la première base hydroquinoléique dérivée d'un alcaloïde oxygéné; son existence confirme l'hypothèse de Wischnegradsky, suivant laquelle les bases pyridiques et quinoléiques existent dans les alcaloïdes à l'état d'hydrures.

8° Elle est isomérique avec la tétrahydroquinoléine de synthèse, et, comme celle-ci, est transformée en quinoléine par les oxydants les plus faibles. De plus, elle constitue le terme intermédiaire entre les deux séries de bases qui se forment simultanément dans la destruction de la cinchonine par la potasse caustique.

9° La quinoléine, dérivée de la cinchonine, se trouve mélangée avec des produits goudronneux dont on peut la séparer facilement. Débarrassée de ces produits et de son homologue supérieur, la lépidine, pour lequel elle manifeste une adhérence remarquable, elle bout d'une manière constante à 236°-237° (corrigé) sous la pression de 775^{mm}.

La quinoléine, dans certains cas de fièvre (fièvre de résorption), exerce une action plus marquée et plus durable que la quinine.

10° La pyridine possède les propriétés toxiques qui caractérisent la série pyridique; elle paraît être un poison aussi violent que la β-lutidine.

SUR LA CAUSE

DE LA COULEUR BLEUE DU SAPHIR, DE LA LAZULITE ET DU LAPIS-LAZULI; DE LA COULEUR VERTE DE L'ÉMERAUDE ET DE LA COULEUR POURPRE DE L'AMÉTHYSTE;

PAR LE LIEUTENANT-COLONEL W.-A. ROSS.

Traduction CHARLES BAYE.

1° En 1871, à Mysore, dans l'Inde, j'essayai d'obtenir une couleur bleue en dissolvant de l'alumine pure, jusqu'à saturation, dans une perle de borax, au chalumeau; après une demi-journée de travail j'obtins une perle bleue très pâle, assez dure pour graver le verre. Cette expérience me fit penser que la couleur bleue du saphir n'est due qu'à ses 98 pour 100 d'alumine et non aux traces de n'importe quel oxyde métallique qu'elle peut contenir.

2° Les choses en restèrent là jusqu'à l'année suivante,

j'étais alors stationné à Woolwich, avec ma batterie. Le professeur G.-G. Stokes me fit l'honneur de citer quelques-unes de mes expériences en lisant un Mémoire sur ce sujet devant la *Royal Society* (*Proceedings of the Royal Society*, t. XX, p. 449). L'une de ces expériences était le traitement de la chaux au chalumeau dans une perle d'acide borique pur. J'avais trouvé que la chaux, tout en formant de petites sphères ou balles de borate de calcium, « produisait un trouble immédiat sur toute la perle »; j'avais supposé que ce phénomène était explicable par l'hypothèse suivante : « La partie trouble serait une solution imparfaite de la chaux dans l'acide borique; la partie claire une solution complète de l'acide borique dans le borate de calcium. » (*Proceedings of the Royal Society*, t. XX, p. 464).

3° Je trouvai ensuite (*a*) que la chaux *récemment calcinée* ne produisait dans la perle d'acide borique aucune espèce de trouble, mais seulement une balle transparente de borate de calcium, laquelle, mise à nu par l'ébullition avec de l'eau, avait invariablement quatre fois le poids de la chaux calcinée employée pour la faire; et (*b*) que la chaux *hydratée* au contraire rendait la perle complètement opaque avec trouble, en produisant une balle dont le poids n'était que trois fois celui de l'hydrate de calcium. Cette différence de poids coïncidait d'une façon remarquable avec la quantité d'eau dans l'hydrate de calcium, telle qu'elle est déterminée par le calcul des poids qui entrent en combinaison.

4° Il semblait donc impossible de douter que le trouble provenant du traitement de la chaux par l'acide borique au chalumeau ne fût dû à l'eau contenue dans la chaux et non à la chaux elle-même; je remarquai en outre que, quand je calcinais de la chaux hydratée au chalumeau, la flamme prenait une coloration orangé foncé, laquelle cessait lorsque l'eau était en grande partie éliminée.

5° Je trouvai ensuite que la flamme orangé intense, produite par une feuille de platine neuve enroulée et maintenue à l'aide d'une pince de même métal devant le chalumeau, produisait un trouble ou une opalescence exactement semblable dans une perle d'acide borique, sur laquelle je la maintenais d'une façon constante (perle opalescente qui peut servir à rehydrater la chaux calcinée); et, en fondant (en 1873) quelques onces d'acide borique cristallisé qui auparavant donnait des perles parfaitement transparentes, sur un couvercle de platine avec un chalumeau de table, j'obtins, au bout de plusieurs heures, une quantité considérable d'acide borique opalisé ou « hydraté », qui *maintenant* exhale une curieuse odeur de résine dès qu'on le chauffe au chalumeau.

6° Je constatai aussi qu'en dissolvant de l'alumine pure au chalumeau, dans une perle de cet acide borique opalisé et en ajoutant une très petite proportion d'*hydrate* de potassium, j'obtenais une perle bleu pâle ou bleuâtre beaucoup plus rapidement et beaucoup plus facilement que par l'expérience indiquée en 1°; mais le résultat était toujours loin d'être satisfaisant.

7° Quelques années plus tard, ayant commencé une série d'expériences pour découvrir des traces d'acide phosphorique dans les minéraux au moyen de la couleur que l'acide tungstique donne à leur solution dans l'acide borique et dans la potasse (fait confirmé par Mylius dans les *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft,* juin 1880, p. 1145), j'achetai à Londres un peu de *wavellite* américaine pour expérimenter; en traitant la poudre de ce minéral au chalumeau, dans une perle d'acide borique opalisée ou hydratée, avec un peu d'hydrate de potasse, pour dissoudre cette wavellite avant l'addition d'acide tungstique, je fus étonné de voir que ma perle devenait pourpre, puis bleue et finalement d'un vert brillant, sans la moindre addition d'acide tungstique; bientôt après je

trouvai que le phosphate hydraté d'aluminium (ou la wavellite) était le seul phosphate qui donnait ainsi des perles colorées.

8° L'opération suivante fut l'examen attentif de ma wavellite qui semblait très pure, étant formée des cristaux rayonnés ordinaires, vert pâle, sans aucun mélange de gangue. A cet effet, je traitai de la poudre fine de cette wavellite, dans de l'acide borique pur, au chalumeau; j'ajoutai du carbonate de potassium pour éliminer l'acide phosphorique en le transformant en phosphate de potassium; je fis bouillir la perle dans de l'eau distillée; j'ajoutai de l'ammoniaque avec précaution jusqu'à ce qu'il n'y eût plus de précipité ; je séparai par filtration l'alumine restante; et finalement j'essayai le résidu et la liqueur filtrée, séparément, dans des perles d'acide borique pur, au chalumeau. Je ne pus découvrir ainsi que de l'alumine et de l'acide phosphorique.

9° Quoique l'acide phosphorique n'ait été découvert ni dans le *saphir* ni dans le *lapis-lazuli*, la *lazulite*, également bleue, n'en est pas moins essentiellement un phosphate d'aluminium; et cette *wavellite* américaine authentique possède une couleur verdâtre sans aucune cause apparente, à moins que ce ne soit la grande proportion d'eau qu'elle renferme; or l'acide phosphorique pur est bien connu pour être une des substances les plus déliquescentes de la nature ([1]).

10° Je complétai ensuite mes préparations en faisant cuire, pendant plusieurs jours, dans un four, ma poudre de *wavellite;* elle prit une couleur gris pâle. Je fondis également au chalumeau mon hydrate de potassium, sur une plaque d'aluminium, ce qui semblait *concentrer l'eau*

([1]) Depuis j'ai constaté, au moyen de la balance d'*essai,* la présence et la proportion de cette eau chimique dans toute alumine et dans toute silice.

que ces substances contenaient et faire apparaître la couleur bleue plus certainement et plus rapidement qu'avec la substance brute, laquelle produit généralement une très belle couleur verte.

11° Pour nous résumer, voici les matières pour la production de ces matières pyrologiques :

(*a*) Une perle d'acide borique opalisée ou *hydratée*,
(*b*) de la *wavellite* pure, ou phosphate *hydraté* d'aluminium, ayant subi la cuisson,
(*c*) de l'*hydrate* de potassium fondu, pour dissoudre (*b*) dans (*a*) (à ajouter devant le chalumeau, avec beaucoup de précautions).

12° En 1881, j'ai montré au Dr Tyndall une pierre bleue ainsi faite et enchâssée dans une bague; en 1880, j'ai présenté un petit flacon plein de pierres vertes, à Sir W. Thomson, à Swansea, au Congrès de l'Association britannique.

Les couleurs qui peuvent être ainsi produites à l'aide de ces trois substances incolores, le phosphate *hydraté* d'aluminium, l'acide borique *hydraté*, l'*hydrate* de potassium, sont : (A) pourpre ou améthyste, (B) vertes, (C) bleues. Heintz a prouvé que la couleur de l'améthyste n'est pas due à du manganèse ou à de l'acide titanique. Quelques chimistes attribuent la couleur verte de l'émeraude à une trace d'acide chromique; c'est là une méprise, car le chrome dissous dans les perles au chalumeau donne invariablement une couleur œillet à chaud, ce que *ne fait pas* l'émeraude dans la perle. Enfin il est évident que Gmelin, quand il a trouvé la manière de faire du lapis-lazuli artificiel au moyen de ses constituants qui sont incolores, n'était pas plus près de la *cause* de la couleur que Klaproth déterminant les constituants du minéral.

SUR LA PURIFICATION DES CARBONES GRAPHITOIDES, SOIT NATURELS, SOIT ARTIFICIELS,

ET SUR LA PRÉPARATION DIRECTE DU CARBONE PUR GRAPHITOIDE, DESTINÉS PRINCIPALEMENT A L'ÉCLAIRAGE ÉLECTRIQUE;

PAR M. JACQUELAIN.

Présenté à l'Académie des Sciences, le 27 mars 1882.

M. Hare (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXII, p. 326) annonce que le charbon, bon conducteur, placé entre les deux fils conducteurs de cette pile voltaïque appelée *déflagrateur*, acquiert une consistance pâteuse et paraît être dans un état de fusion.

Après lui, M. Silliman, son compatriote, répétant les expériences, a pu constater que le cône du pôle primitif s'allongeait de $\frac{1}{10}$ à $\frac{1}{4}$ de pouce, tandis que le cône négatif se creusait à son extrémité d'une cavité sphéroïdale. Pour se rendre compte de ce résultat, M. Silliman admet que, durant le transport, le charbon est à l'état de vapeur. En examinant au microscope la pointe du charbon positif, il a cru reconnaître les indications évidentes de la fusion, car la texture fibreuse du charbon avait complètement disparu et ne présentait plus qu'un aspect mamelonné, métallique et vernissé.

De son côté, M. William West, de Leeds, annonce avoir obtenu, avec une pile ordinaire, un cratère bien tranché de $\frac{1}{8}$ de pouce sur le charbon du pôle négatif, tandis que le cône opposé se terminait par un filament qni s'allongeait durant l'écartement des deux charbons jusqu'au moment de se rompre, entraîné par son propre poids (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXIX, p. 426; année 1825).

M. Chevreuse, professeur de Chimie à l'Ecole Royale de l'Artillerie et du Génie, après une étude attentive du charbon de bois soigneusement carbonisé, comparé à ce même charbon de bois soumis en outre à une forte calcination, est arrivé à reconnaître des propriétés parfaitement distinctes pour des charbons correspondant à ces deux modes d'opération.

Ainsi, en prenant une voie toute différente de celle suivie par Priestley, dans un travail du même ordre, M. Chevreuse constate, par des expériences simples et précises, que les charbons simplement carbonisés, quoique bien secs, sont mauvais conducteurs de l'électricité, de la chaleur, qu'ils sont en outre moins denses, plus hygrométriques, plus combustibles que ces mêmes charbons, qui ont été soumis à une seconde calcination soit en vases ouverts, soit en vases clos.

Ces propriétés, si importantes à connaître pour la fabrication de la poudre, ne le sont pas moins lorsqu'on se propose d'employer le charbon carbonisé, puis calciné, à l'installation des appareils producteurs de l'électricité dynamique.

Depuis cette époque, cette propriété a été mise en évidence, chaque année, dans les cours publics, en faisant usage d'abord de charbons de bois, taillés en cône et récemment calcinés, puis éteints en vases clos : alors, ces charbons employés servaient à la fois comme conducteurs et comme éléments nécessaires dans la représentation d'une expérience à jamais remarquable, ayant pour objet de démontrer publiquement et par voie de synthèse la composition de l'oxyde de carbone.

Un peu plus tard, on s'est servi de charbons d'une plus grande dureté, par conséquent moins combustibles, pour montrer les effets de la lumière électrique dans le vide.

Au point de vue de la conductibilité, l'emploi de ce charbon dur était préférable, et l'on ne pouvait obtenir des

effets semblables avec le charbon de bois calciné qu'en l'immergeant tout à fait incandescent dans le mercure.

Mais le charbon de bois ainsi préparé donnait naissance, par le courant électrique, à une quantité notable de vapeur mercurielle, laquelle, en se condensant sur la paroi intérieure du ballon de verre, en troublait promptement la transparence.

Dans le cas du charbon de cornues à gaz, on obtenait encore une dissémination assez abondante de silicates alcalino-terreux qui voilaient aussi l'intérieur du ballon de verre.

Ces accidents furent jugés d'abord d'une faible importance; mais, à mesure que les expériences sur la lumière électrique et ses applications se multiplièrent, on reconnut bientôt que la présence des matières terreuses dans le charbon de cornues devenait une cause d'intermittence, d'irrégularité dans l'intensité, l'éclat et la coloration de cette lumière.

En vue des applications plus ou moins prochaines et nombreuses de la lumière électrique, on se trouvait donc arrêté par deux difficultés inhérentes au charbon qu'on avait à sa disposition; ainsi, avec le charbon de bois fortement calciné, on avait des électrodes moins conducteurs et plus combustibles; avec le charbon très dur des cornues à gaz, les électrodes gagnaient en conductibilité; mais, par suite de l'interposition des silicates terreux, la lumière électrique manquait de la fixité, de l'éclat indispensable à toute industrie d'éclairage.

On voit que le problème se réduisait à préparer un charbon plus conducteur que le charbon de bois calciné et sinon tout à fait pur d'hydrogène, au moins exempt de matières minérales. Pour atteindre ce but, trois moyens paraissent pouvoir être employés, savoir : 1° l'action du chlore sec dirigé sur le carbone porté à la température du

rouge blanc; 2° l'action de la potasse ou de la soude caustique en fusion; 3° l'action de l'acide fluorhydrique sur les crayons taillés, en opérant à froid et par voie d'immersion plus ou moins prolongée suivant la dureté, la compacité du charbon de cornues.

L'emploi du chlore convient parfaitement pour le charbon très divisé; nous l'avons employé avec un plein succès, pour préparer du carbone pur qui a pu être utilisé par M. Dumas dans son remarquable travail sur la détermination de l'équivalent du carbone. Par la double influence du chlore et d'une température élevée sur le carbone, la silice, l'alumine, la magnésie, les oxydes alcalins, les oxydes métalliques sont réduits, transformés en chlorures volatils, et tout l'hydrogène resté dans le carbone employé se transforme en acide chlorhydrique, emporté avec tous les chlorures par le courant du chlore.

Cependant ce procédé, très rigoureux quand on opère sur de petites quantités, deviendrait long et pénible si l'on se proposait de purifier des masses volumineuses et compactes de charbon des cornues à gaz.

Le moyen que nous avons imaginé pour restreindre et simplifier le travail consiste à diriger d'abord un courant de chlore sec pendant trente heures au moins sur quelques kilogrammes de charbon de cornue maintenus à la température du rouge blanc et taillés d'avance en crayons prismatiques à quatre pans.

Cette première opération, par suite de la disparition des oxydes terreux, métalliques, de l'hydrogène et même d'un peu de carbone à l'état de chlorures, laisse dans le carbone des vides nombreux qu'il faut combler, afin de restituer autant que possible aux charbons leur compacité, leur conductibilité et leur faible combustibilité primitives; on y parvient en soumettant les crayons qui ont subi la purification par le chlore à l'action carburante d'un carbure d'hydrogène dont la vapeur circule lentement sur les crayons

chauffés au rouge blanc pendant cinq ou six heures dans un cylindre en terre réfractaire.

La réduction en vapeur du carbure d'hydrogène (huile lourde de houille) doit se faire avec ménagement et lenteur, afin que la décomposition se produise à la température la plus élevée et de manière à faire naître aussi un dépôt de carbone peu abondant; autrement, tous les crayons se couvriraient d'une couche de charbon dur assez épaisse pour les souder en un seul bloc qu'il n'est plus possible d'utiliser. L'appareil réalisant la carburation des crayons sera décrit à l'occasion du carbone pur fourni par la décomposition des huiles lourdes de houille, ou carbures d'hydrogène.

La soude caustique à $3^{éq}$ d'eau, fondue dans des vases en tôle ou en fonte, nous offre une action plus prompte, en convertissant la silice, l'alumine, en silicate et aluminate alcalin; par des lavages à l'eau distillée chaude, on entraîne l'alcali d'imbibition avec les silicates et aluminates; ensuite, par des lavages à l'eau chlorhydrique faible et chaude, on enlève tout l'oxyde de fer avec les bases terreuses. Enfin, quelques lavages à l'eau distillée chaude font disparaître l'acide chlorhydrique restant.

La réaction de la soude en fusion sur les crayons de charbon des cornues s'accomplit dans un temps nécessairement variable avec la compacité du carbone et son degré d'impureté. Trois heures d'action suffisent habituellement; mais, pour avoir quelque certitude sur la purification plus ou moins parfaite, il convient d'incinérer un poids connu de crayon brut et de crayon purifié, afin de juger de la réussite plus ou moins parfaite de l'opération. Au point de vue industriel, un crayon purifié laissant quelques millièmes de cendre fournit une lumière électrique fort belle et d'une grande fixité.

Il est également indispensable, pour ne pas compro-

mettre la totalité des carbones taillés sur laquelle on veut opérer, de déterminer, par une ou deux expériences préliminaires sur la moitié d'un crayon, le degré d'hydratation de la soude caustique et la durée de son action, laquelle peut devenir assez énergique pour corroder les crayons, les rendre trop poreux, par conséquent très friables sous la pression des doigts.

Enfin ces crayons, lavés comme on l'a dit précédemment, et séchés, ont à subir la même carburation dont on vient de parler pour le carbone traité par le courant de chlore.

La température à laquelle la soude caustique à $3^{éq}$ d'eau attaque les silicates ne doit pas être poussée assez loin pour vaporiser $2^{éq}$ d'eau et ramener la soude à l'état monohydraté, car le carbone serait vivement corrodé, avec production d'oxyde de carbone, d'hydrogène et de vapeur de sodium.

Nous arrivons au troisième procédé de purification du charbon de cornue par l'acide fluorhydrique. Cette opération est des plus simples. Une immersion des crayons taillés dans de l'acide fluorhydrique étendu de deux fois son poids d'eau et mis à réagir pendant vingt-quatre heures ou quarante-huit heures par une température de 15° ou 25°, dans un vase rectangulaire en plomb, muni de son couvercle, conduit facilement au résultat cherché ; reste à laver à grande eau, puis à l'eau distillée, à sécher et à soumettre ce carbone ainsi purifié à une carburation de trois heures à quatre heures, si les matières terreuses enlevées par l'acide fluorhydrique sont en faible proportion.

Cette méthode, comme les deux précédentes, exige que l'on compare les quantités de cendres laissées par l'incinération de 2^{gr} ou 3^{gr} de carbone avant et après sa purification, afin de se rendre compte de l'action plus ou moins efficace de l'acide fluorhydrique. On rencontre en effet des

charbons de cornue très rebelles à l'action de cet acide. Ainsi nous avons eu du charbon de cornue contenant *pour cent* 3^{gr},602; 3^{gr},376 de cendres et n'ayant cédé à l'acide fluorhydrique que 0^{gr},502 et 0^{gr},216 de matières terreuses. Il en restait donc 3^{gr},100 dans le premier échantillon et 3^{gr},160 dans le deuxième, tandis que d'autres graphites des cornues, après quarante-huit heures d'immersion dans l'acide fluorhydrique deux fois de suite, ne donnaient plus que 0^{gr}2066 de cendres pour 100 de carbone.

Deux échantillons d'un graphite russe, importé par M. Alibert, et contenant 5^{gr},185; 8^{gr},674 de cendres pour 100 de carbone, avant la purification, ne contenaient plus que 0^{gr},9 et 0^{gr},767 de matières terreuses, après une immersion de quarante-huit heures.

Le traitement du carbone des cornues par l'acide fluorhydrique ne manquera pas de paraître d'une simplicité, d'une économie séduisantes, mais notre devoir ici est d'ajouter que l'emploi de cet acide, même étendu de deux fois son poids d'eau, réclame beaucoup de précaution, si l'on veut échapper à des brûlures de la peau qui occasionnent ensuite des ampoules purulentes, suivies de douleurs aiguës et d'une fièvre assez violente. Il faut surtout garantir la vue de cet acide même affaibli par l'eau, et ne manier ce corps excessivement corrosif qu'avec une prudence extrême.

Tels sont les trois procédés que nous nous sommes efforcé de rendre applicables, soit au charbon dur des cornues à gaz, soit au graphite minéral de Russie.

Nous allons maintenant décrire un quatrième et dernier procédé, celui de la préparation *directe* du carbone pur graphitoïde.

On montre depuis longtemps dans les cours de Chimie du carbone en petits feuillets, très minces, miroitant à la manière d'un métal poli et doués d'une sonorité analogue

à celle de la porcelaine. Cette variété de carbone n'a jamais servi aux chimistes qu'à établir le fait de la décomposition par la chaleur de toute substance organique volatile.

D'après des expériences qui nous sont propres, nous pouvons ajouter que, l'opération étant bien conduite et convenablement disposée, on sépare ainsi tout le carbone à l'état solide et tout l'hydrogène à l'état gazeux, lorsqu'il s'agit d'un carbure d'hydrogène. Si la substance organique est oxygénée, l'hydrogène obtenu se trouve mélangé d'un volume d'oxyde de carbone correspondant au double du volume d'oxygène préexistant. Cependant, pour le plus grand nombre de cas, cette décomposition n'est plus aussi nette, à cause de la difficulté qu'on éprouve à porter à une même température très élevée toutes les parties d'un tube de grande dimension.

Tous les carbures d'hydrogène fournis par la décomposition en vase clos, de la houille, des tourbes, des schistes, des résines, des végétaux eux-mêmes, se prêtent à cette décomposition, ainsi que l'essence de térébenthine, de naphtaline ; celles dont le point d'ébullition est le plus élevé sont préférables à cause de leur plus bas prix, de leur plus fort rendement en carbone dur, qui s'élève environ au tiers du liquide employé. Le goudron lui-même, tout aussi pur de matières salines que les carbures précédents, puisque c'est le premier produit brut de distillation, nous a permis d'obtenir, dès la première opération, du carbone brillant, sonore, à cassure homogène, ayant le grain de l'acier fondu.

Le petit appareil que nous avons établi à l'École Centrale, dans la cour de notre laboratoire, se compose d'un flacon à robinet inférieur, contenant le carbure d'hydrogène ou le goudron ; d'un tube à entonnoir, en verre, dont l'extrémité inférieure se courbe horizontalement, d'un tube de verre en U, à deux branches horizontales, d'un

premier tube en fer ou en fonte, d'un second tube beaucoup plus large en terre réfractaire, enfin d'un ajutage en tôle courbé verticalement de haut en bas, puis horizontalement de droite à gauche pour arriver en retour sous la grille du fourneau. Toutes ces pièces sont mises en communication par l'intermédiaire du bouchon de liège, à l'exception de l'ajutage en tôle qui relie le tube de fonte au tube en terre et de l'ajutage final qui reçoit l'extrémité postérieure horizontale du tube réfractaire.

Le carbure d'hydrogène s'écoule à volonté par le robinet du flacon, arrive dans le tube à entonnoir, d'où il se déverse dans le tube en U, et ce dernier conduit le liquide dans le tube en fonte, qui plonge jusqu'au tiers antérieur du tube réfractaire. Cette disposition permet au carbure de s'échauffer suffisamment pour ne pas occasionner la rupture du tube réfractaire en tombant avec lenteur sous la forme d'un filet délié sur la paroi intérieure de ce tube, que l'on doit maintenir à la température du rouge presque blanc.

Les produits de cette décomposition des goudrons, ou des huiles lourdes, sont invariablement : du gaz hydrogène, qui se brûle sur la grille ; du noir de fumée, que l'on recueille à part et dont les nombreuses applications sont bien connues ; enfin du carbone pur graphitoïde, servant d'électrodes dans la production de la lumière électrique et pouvant servir aussi à tailler des creusets, des tubes, des nacelles, pour des recherches délicates de docimasie, dans les laboratoires de Chimie.

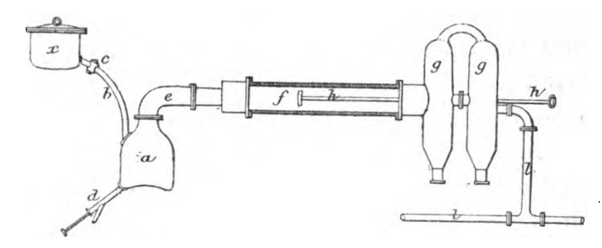
Cet appareil a été modifié dans le but d'opérer avec des matières premières en plus fortes proportions et de rendre le travail plus régulier, plus longtemps continu.

En voici la description très succincte (*fig.* 1).

Les huiles lourdes ou les goudrons placés dans un réservoir en fonte x s'introduisent dans une chaudière en fonte a, par un tube de communication b, muni d'un robi-

net *c*, pour y entrer en ébullition lente; cette chaudière est pourvue d'un robinet de vidange *d*. De là, les vapeurs se dirigent par un tuyau en fonte *e* dans une cornue

Fig. 1.



horizontale *f* en terre réfractaire, mise en communication avec deux récipients *gg*, destinés à recevoir le noir de fumée.

Un ringard *h* sert à désobstruer la cornue *f*, en cas d'une accumulation trop forte de noir de fumée. Enfin, sur le récipient *g'* vient s'embrancher un tube recourbé *l*, dirigeant sur la grille le gaz hydrogène, ainsi que les vapeurs de carbure qui auraient échappé à la décomposition.

Toutes ces expériences, plusieurs fois répétées, se trouvaient terminées vers le 1er septembre 1859; mais une difficulté sérieuse restait à vaincre; ainsi, pendant la décomposition des carbures hydrogénés de la houille, nous n'étions pas maîtres de produire du carbone pur toujours homogène, dense, compacte et non boursouflé; il a donc fallu reprendre un certain nombre d'opérations pour découvrir les conditions les plus importantes au succès de cette fabrication en petit.

En première ligne les carbures d'hydrogène d'un point d'ébullition le plus élevé, et par conséquent le goudron bien préparé, favorisent singulièrement la formation du carbone dense et brillant. En outre, leur difficile décomposition permet aux carbures indécomposés de souder

entre elles les particules de noir de fumée résultant de la portion des carbures hydrogénés profondément atteints par la chaleur.

La température la plus convenable à cette décomposition est d'environ 1000° à 1200° C.; elle doit être soutenue pendant toute la durée de l'expérience, c'est-à-dire jusqu'à ce que la cornue soit menacée d'obstruction : on en est averti par la difficulté qu'on éprouve à faire mouvoir une tige de fer dans l'axe de la cornue; la circulation des vapeurs doit être modérée, afin d'arriver au minimum de noir de fumée condensé.

La cornue le plus réfractaire possible doit être lisse à l'intérieur, et, pour diminuer l'adhérence du carbone qui va s'y déposer, nous avons jugé à propos d'enduire à l'avance son intérieur avec une pâte composée de noir de fumée et d'huile lourde qu'on applique au moyen d'une brosse oblongue et douce emmanché d'un bâton.

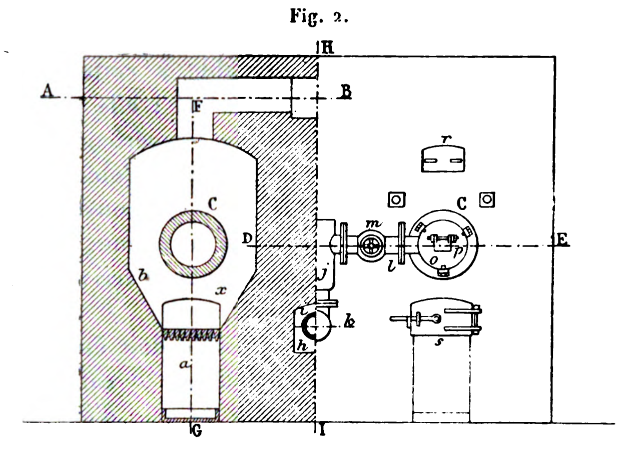
Nous avons adopté la forme cylindrique comme étant la plus convenable pour utiliser le mieux le rayonnement du calorique à son intérieur. Enfin son diamètre est de $0^m,20$ à $0^m,30$, sur une longueur d'environ $2^m,50$ pour une épaisseur de $0^m,07$.

Le chauffage de la cornue se fait par le contact direct du combustible (coke), dont elle reste entourée sur une épaisseur d'environ $0^m,15$ à $0^m,20$. Nous signalons encore un moyen très efficace et qui nous a fait présumer sa réussite en grand : c'est l'interposition, dans l'axe du tube réfractaire, d'une plaque mince de porcelaine émaillée, occupant toute la longueur du cylindre réfractaire et d'une hauteur égale aux $\frac{2}{3}$ de son diamètre intérieur. Cette disposition diminue de beaucoup la production du noir de fumée et favorise singulièrement la formation des plaques homogènes et de plus en plus épaisses de carbone graphitoïde dur et brillant.

Une lame de platine produit un effet analogue, mais

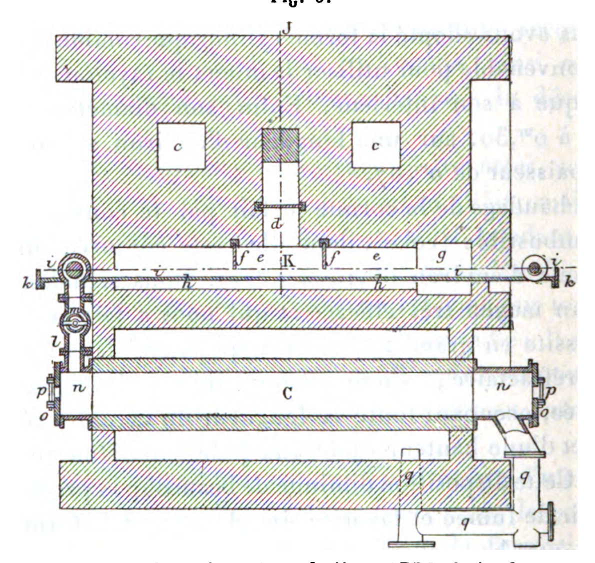
nous ne conseillons pas son emploi industriel, par cette

Fig. 2.



Élévation, coupe du four suivant la ligne JK du plan *fig.* 3.

Fig. 3.

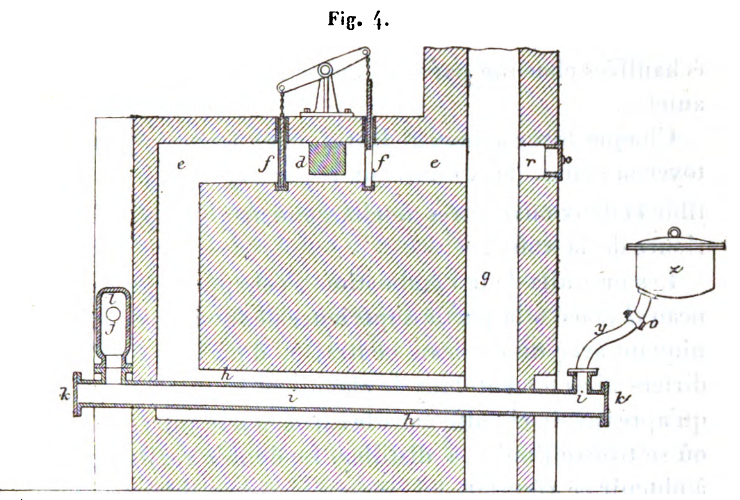


Section horizontale, suivant la ligne ABDE de la *fig.* 2.

seule raison que ce métal se transforme à la longue en

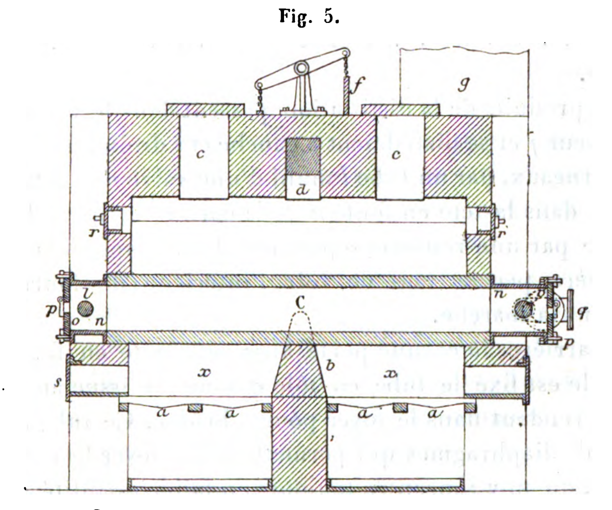
carbure ou fonte de platine. Nous arrivons à la disposition

Fig. 4.



Coupe verticale suivant la ligne HI de la *fig.* 2.

Fig. 5.



Coupe verticale suivant la ligne FG de la *fig.* 2.

du four, qui nous a paru, d'après ce qui précède, le plus

favorable à la préparation industrielle du carbone pur graphitoïde.

Le fourneau est double et contient deux cornues *c*, *c*, échauffées chacune par un double foyer *x* disposé sur un autel *b*.

Chaque foyer a deux grilles *a*, deux portes *s* pour nettoyer la grille, deux ouvreaux *r* pour égaliser le combustible et deux ouvertures de chargement *c* à la partie supérieure de la voûte.

Les produits de la combustion s'échappent par un carneau *d* placé à la partie supérieure de la voûte et communiquant avec un carneau central *e*, d'où ils peuvent être dirigés directement dans la cheminée *g*, où ils n'arrivent qu'après avoir chauffé dans le carneau *h* le tube *i* en fonte, où se trouve l'huile à distiller. Le double registre *ff* sert à obtenir ce résultat.

L'huile à distiller, placée dans une chaudière fermée *z*, arrive par un tube *y* à robinet *v* dans le bouilleur, muni de deux rondelles à brides *kk* pour en faciliter le nettoyage.

Les produits de la distillation passent dans le réservoir de vapeur *j* et se distribuent à gauche et à droite, à chacun des carneaux, par un tube *l* muni d'une valve *m*. Ce tube *l* arrive dans la tête en fonte *n* de la cornue *c*, laquelle est fermée par une rondelle *o* pourvue d'un diaphragme *p* à charnière, permet tant de voir l'intérieur du fourneau pendant la marche.

A l'arrière, la cornue porte aussi une tête en fonte, à laquelle est fixé le tube en tôle *q* donnant issue aux gaz qui se rendent dans le foyer pour y brûler. Ce tube *q* est muni de diaphragmes qui permettent d'enlever le noir de fumée, qu'on y rencontre toujours en faible quantité.

Nous regrettons vivement que nos ressources trop limitées ne nous aient point permis de terminer ce long travail par des expériences comparatives conduisant au

prix de revient du carbone pur graphitoïde, par les divers procédés qui sont décrits dans ce Mémoire; cette lacune trouve son excuse dans l'impossibilité où nous étions de disposer des fonds et de l'emplacement nécessaires à cette étude.

A priori, et dans l'état actuel de nos connaissances sur le carbone pur graphitoïde, nous serions disposé à considérer la purification des carbones impurs comme moins onéreuse que la fabrication directe du carbone pur. Nous appuyons notre opinion sur le fait du déchet considérable qu'on éprouve à débiter le carbone dur des cornues à gaz en petits cylindres ou rectangles; or ce déficit ne change pas lorsqu'on vient à tailler du carbone pur, mais la valeur des débris en sera augmentée à cause de la valeur plus grande du carbone pur, obtenu par la décomposition des carbures d'hydrogène. On aurait pu aussi se proposer de pulvériser du carbone dur des cornues à gaz, de le purifier par l'un des trois procédés décrits précédemment, d'en faire une pâte très ferme avec très peu d'huile lourde de houille ou de goudron; de mouler tout sous forte pression dans une enveloppe métallique.

Il suffit alors de chauffer légèrement pour obtenir une forte agglutination, et de placer enfin ce carbone démoulé dans le second des appareils décrits, pour y subir et achever l'agrégation et le durcissement convenables.

Sous l'influence d'un carbure d'hydrogène décomposé par une haute température, ce mode de préparation est certainement très rationnel, mais il n'évite pas les déchets résultant du travail mécanique ayant pour objet la division, soit en cylindres, soit en petits rectangles, du carbone ainsi purifié.

Il nous reste maintenant à donner, dans un Tableau général, le résumé des essais photométriques entrepris avec les différents charbons étudiés précédemment.

RÉSULTATS OBTENUS AVEC DIFFÉRENTS CARBONES,

(*Expériences du* 21 *janvier* 1862,

DÉSIGNATION des charbons mis en expérience.	LONGUEUR DES CHARBONS négatifs, positifs, avant l'essai photométrique.	LONGUEUR DES CHARBONS négatifs, positifs, après l'essai photométrique.	LONGUEUR DES CHARBONS usée durant l'essai photométrique.	DURÉE de l'essai photométrique.	LONGUEUR DES CRAYONS négatifs, positifs, usée en 24 heures.	LONGUEURS TOTALES des deux crayons usées en 24 heures.
Graphite Alibert non purifié...........	— $8^{c},3$ + 8,45	— $8^{c},2$ + 8,3	— $0^{c},10$ + 0,15	4^{m}	— $36^{c},0$ + 54,0	$90^{c},0$
Carbone des cornues purifié par la potasse..............	—10,0 +10,1	— 8,15 + 8,75	— 1,85 + 1,35	17	—156,7 +114,3	271,0
Carbone des cornues non purifié........	— 8,7 + 8,5	— 5,9 + 6,5	— 2,8 + 2,0	23	—175,0 +125,2	300,2
Carbone Curmer.....	—10,2 +10,1	— 8,6 + 9,3	— 1,6 + 0,8	5	— 260,8 +130,4	391,2
Carbone des cornues purifié par l'acide fluorhydrique.....	— 8,4 + 8,5	— 7,4 + 7,5	— 1,0 + 1,0	11	—130,9 +130,9	261,8
Carbone non brillant et plus dur.......	— 4,8 + 4,9	— 3,5 + 4,1	— 1,3 + 0,8	15	— 38,5 + 76,8	115,3
Carbone pur et brillant..............	— 5,9 + 6,0	— 4,7 + 5,6	— 1,2 + 0,4	8	—216,0 + 72,0	288,0
Carbone Alibert purifié par l'acide fluorhydrique..........	— 8,6 + 8,6	— 7,2 + 7,3	— 1,4 + 1,3	16	—126,0 117,0	243,0

APPLIQUÉS AUX MÊMES EXPÉRIENCES PHOTOMÉTRIQUES.

à l'Atelier central des phares, à Paris.)

POIDS DES CRAYONS négatifs, positifs, avant l'essai photométrique.	POIDS DES CRAYONS négatifs, positifs, après l'essai photométrique.	POIDS DES CRAYONS négatifs, positifs, usé durant l'essai photométrique.	POIDS DES CRAYONS négatifs, positifs, usé en 24 heures.	POIDS TOTAL des deux crayons usé en 24 heures.	POUVOIRS LUMINEUX des divers charbons comparés à celui d'une lampe Carcel brûlant 4,8gr d'huile à l'heure.	OBSERVATIONS DIVERSES.
gr −4,850 +4,736	gr −4,470 +4,435	gr −0,380 +0,301	gr −136,7 +108,3	245,0	55,14	Affaiblissement très fréquent de la lumière; rougit facilement.
−4,890 [illegible],640	−3,255 +3,111	−1,635 +1,529	−138,4 +135,3	273,7	69,44	Clarté invariable; rougit presque en entier.
−3,759 +4,140	−2,210 +2,760	−1,549 +1,380	− 97,0 + 86,4	183,4	71,9	Affaiblissements très fréquents de la lumière; rougit peu.
−2,487 +2,899	−0,995 +1,475	−1,492 +1,424	−427,6 +410,0	837,6	82,6	Très rares affaiblissements de la lumière; rougit sur une grande étendue et se coupe à la base.
−4,005 +3,880	−3,225 +3,108	−0,780 +0,772	−102,0 +101,0	203,0	85,76	Quelques affaiblissements de la lumière.
−3,005 +2,912	−2,232 +2,314	−0,773 +0,598	− 74,2 + 57,4	131,6	100,00	Clarté invariable, fixité de l'arc voltaïque; rougit très peu.
−2,611 +3.180	−1,910 +2,585	−0,701 +0,595	−126,0 +107,0	233,0	100,00	Clarté invariable, fixité de l'arc voltaïque; rougit très peu.
−4,466 +4,709	−3,048 +3,545	−1,418 +1,164	−127,6 +104,7	232,3	115,62	Rares affaiblissements de lumière causés par le déplacement de l'arc voltaïque; rougit facilement.

CONCLUSIONS.

Le pouvoir lumineux et la fixité de l'arc voltaïque d'un carbone pur obtenu soit par voie directe, soit par voie de purification, s'accroît en même temps que la densité, sa dureté, sa pureté.

Le carbone graphitoïde naturel de la Sibérie, dont le Conservatoire de Paris possède une riche collection donnée par M. Alibert, jouit de cette propriété singulière et inattendue, d'acquérir par la purification un pouvoir lumineux double de celui qu'il présentait à l'état naturel, pouvoir qui surpasse de $\frac{1}{6}$ celui même des carbones purs artificiels; ajoutons qu'un carbone pur artificiel très dur et brillant nous a donné un pouvoir éclairant s'élevant jusqu'à 236 carcels. Voici enfin quelques densités prises sur divers échantillons de graphite de Sibérie et comparées à d'autres densités de carbone provenant des cornues à gaz.

Malgré la dureté plus grande de ces derniers, on voit que leurs densités sont généralement inférieures à celles du graphite de Sibérie, ce qui explique la supériorité du pouvoir lumineux du graphite naturel de Sibérie, lorsqu'il a été purifié.

DÉSIGNATION des graphites.	DENSITÉ ramenée à o degré.	CENDRES pour 100 de carbone	CENDRES enlevées par l'acide FlH pour 100 de carbone.	CENDRES restantes après l'action de l'acide FlH pour 100 de carbone.
Graphites russes, nº 1.	2,3156	//	//	//
» nº 2.	2,2874	8,674	7,907	0,767
» nº 3.	2,2855	5,184	4,284	0,900
» nº 4.	2,4177	//	//	//
» nº 5.	2,3500	//	//	//
Graph. des cornues, nº 1.	1,9032	3,602	0,502	3,100
» nº 2.	1,9935	3,378	0,216	3,160

LES EXPLORATIONS DES GRANDES PROFONDEURS DE LA MER FAITES A BORD DE L'AVISO « LE TRAVAILLEUR »;

PAR M. A. MILNE EDWARDS,

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

Lu dans la séance publique annuelle des cinq Académies, du 25 octobre 1882.

Il y a vingt-cinq ans, un célèbre naturaliste anglais, Thomas Bell, écrivait les dernières pages d'un ouvrage consacré à l'histoire des Crustacés de la Grande-Bretagne. Il croyait avoir élevé un monument durable, et il se flattait que ses successeurs auraient peu de choses à ajouter à celles qu'il avait fait connaître. « Les mers de l'Europe occidentale, me disait-il, ont été si bien étudiées, qu'il faut renoncer à l'espoir d'y trouver encore des animaux qui aient échappé à nos recherches. » Combien il aurait été étonné en apprenant que, quelques années après, des découvertes inattendues révéleraient dans le sein des eaux tout un monde d'êtres inconnus et que, même près de nos côtes, l'Océan est une mine inépuisable de richesses dont on n'a encore exploité que les filons superficiels!

Les faits nouveaux, dévoilés depuis cette époque, ont profondément modifié les idées qui avaient cours dans la Science. On pensait que la vie est impossible dans les abîmes de la mer et que les eaux y sont condamnées à l'obscurité, à la solitude et à l'immobilité. On aurait été fort mal venu à exprimer un doute à cet égard, et les hommes les plus compétents auraient donné des raisons excellentes pour prouver que les lois de la nature s'opposent à l'existence d'êtres animés dans les conditions réalisées au fond de l'Océan. C'était la pression qu'une co-

lonne d'eau de plusieurs milliers de mètres exercerait sur des organismes délicats, c'était l'absence de la lumière, la lenteur du renouvellement de l'eau, c'était enfin le manque d'algues et de toute matière végétale. A ceux qui seraient encore restés incrédules, ils auraient d'ailleurs répondu que l'expérience était d'accord avec la théorie et qu'un éminent professeur d'Edimbourg, Ed. Forbes, avait constaté, à la suite de nombreux sondages, que, dans la mer Egée, les animaux, très abondants près de la surface, deviennent de plus en plus rares à mesure que l'on atteint les couches profondes, et qu'au delà de 450^{m} on ne trouve plus aucun être vivant.

Devant tant de preuves, il fallait se déclarer convaincu et admettre ce que démontraient la théorie et l'expérience; aussi plusieurs observations faites à diverses époques par des navigateurs habiles passèrent-elles inaperçues. Lorsque le capitaine Ross et plus tard Wallich ramenèrent quelques animaux sur les cordes de leurs sondes descendues à une profondeur de plus de 1000^{m}, on supposa que ces êtres avaient été accrochés au passage, au moment où ils nageaient près de la surface, ou qu'ils avaient coulé à fond après leur mort et que c'étaient des cadavres ou des débris qui s'étaient attachés à l'appareil sondeur.

En 1861, des observations dues à un naturaliste français jetèrent quelque lumière sur la question de la distribution de la vie dans les abîmes de la mer. Elles furent faites grâce à un concours heureux de circonstances. Les câbles télégraphiques qui, supprimant les distances, vont sous les eaux porter la pensée d'un continent à l'autre, ont nécessité une étude sérieuse de la configuration du lit des mers. Il faut, pour les placer, non seulement connaître la nature de la couche sur laquelle ils reposent, mais il faut aussi déterminer la profondeur où ils sont immergés. Les sciences peuvent tirer profit de ces études. En 1860, le câble jeté entre la Sardaigne et l'Algérie fut

brisé; les ingénieurs de la Compagnie télégraphique parvinrent à grand'peine à repêcher les tronçons au milieu d'une vallée profonde de 2500^{m}. Les opérations nécessaires pour rechercher un câble, pour le réparer et pour le replacer, sont longues, difficiles et coûteuses; il importait donc, pour prévenir de nouveaux accidents, de se rendre un compte exact des causes de la rupture. De nombreux animaux étaient fixés sur l'enveloppe protectrice de gutta-percha : était-ce leur action qui avait affaibli le fil conducteur? On pouvait les supposer coupables, car il est des espèces qui, en apparence faibles et inoffensives, parviennent à perforer les bois les plus résistants, les pierres les plus dures. Je fus consulté à ce sujet, et notre collègue M. Mangon, alors professeur à l'École des Ponts et Chaussées, me remit divers morceaux du câble encore couverts de leurs habitants. C'était un véritable trésor que j'avais entre les mains; quelle bonne fortune pour un naturaliste de pouvoir étudier des êtres provenant d'une profondeur de plus de 2^{km}, ayant vécu là, bien plus, y étant nés et s'y étant développés! On en avait la preuve en voyant de véritables familles de polypiers, composées d'individus de tous les âges, dont le pied s'était moulé sur la surface du câble. Le fait par lui-même était d'un grand intérêt; mais il en prenait plus encore à raison des caractères de ces animaux. Les uns n'offraient aucune ressemblance avec les espèces littorales de la Méditerranée, et leurs formes étaient inconnues; d'autres avaient déjà eu des représentants aux époques géologiques et avaient été trouvés à l'état fossile dans les terrains tertiaires de Sicile et d'Italie, mais les zoologistes n'avaient pas encore constaté leur présence dans les mers actuelles; d'autres enfin étaient considérés comme de véritables raretés sur les côtes méditerranéennes. D'aussi heureuses trouvailles valent bien un câble télégraphique, et les naturalistes ne peuvent s'empêcher de souhaiter timide-

ment que des accidents aussi fructueux se renouvellent encore.

Ces observations ont été communiquées à l'Académie il y a plus de vingt ans, mais elles ne purent être étendues et confirmées que longtemps après. Pour les poursuivre, il aurait fallu des moyens d'action dont ne disposent pas les hommes de science et que les laboratoires ne peuvent leur fournir. L'intervention de l'Etat était nécessaire, et un grand navire pourvu d'un outillage puissant était indispensable pour fouiller le lit des mers. Dans notre pays, on oublie trop souvent de faire l'application immédiate des découvertes et des idées; on laisse à d'autres le soin d'en tirer avantage, quitte à le regretter ensuite. C'est ce qui est arrivé pour les recherches sous-marines, et, avant nous, la Suède, l'Amérique, l'Angleterre, ont envoyé des bâtiments parcourir l'Océan pour en sonder les mystères.

Une nation comme la France ne pouvait cependant rester étrangère à ce grand mouvement scientifique dont elle aurait dû être l'instigatrice. Le gouvernement comprit qu'il était de son devoir d'y participer et de concourir à la solution des problèmes que les autres peuples mettaient à l'étude, et, en 1880, tous les naturalistes applaudirent en apprenant que, grâce à l'initiative du Ministre de l'Instruction publique, notre Marine allait prêter un actif concours aux recherches zoologiques. Un aviso à vapeur, le *Travailleur,* prédestiné par son nom au rôle qu'il devait remplir, fut armé dans le port de Rochefort, pourvu de tous les appareils nécessaires, et mis à la disposition d'une Commission scientifique pour aller scruter les profondeurs des eaux [1].

---

(1) Les naturalistes qui ont pris part aux diverses expéditions du *Travailleur* sont M. A. Milne Edwards, M. le marquis de Folin, M. L. Vaillant, M. E. Perrier, M. Perier de Bordeaux, M. Marion, M. P. Fischer et M. Sabatier.



La première année, le *Travailleur* borna ses recherches au golfe de Gascogne. C'était une campagne d'essai entreprise avec une certaine appréhension et non sans quelques inquiétudes de la part de ceux qui en avaient la direction. Le succès dépassa toutes les espérances, et, dès les premiers jours, les sondes, les dragues et les autres appareils fonctionnèrent à merveille; les filets nous rapportaient des animaux inconnus pêchés à plus de 3^{km} de profondeur.

La seconde année, forts de l'expérience acquise, les naturalistes du *Travailleur* étendirent le champ de leurs recherches jusque dans le bassin occidental de la Méditerranée. Les côtes de la Péninsule Ibérique, de la Provence, de la Corse, de l'Algérie et du Maroc, ainsi que le détroit de Gibraltar, furent successivement visités et fournirent un contingent important de faits nouveaux d'une valeur incontestable.

Cet été, notre vaillant petit navire s'est avancé jusqu'aux îles Canaries et la moisson a été plus riche encore que celle des années précédentes.

Si nous avons réussi dans notre mission, nous le devons à la Marine, qui avait su en préparer et en assurer le succès; nous le devons aux officiers qui ont été nos collaborateurs infatigables, et les noms de MM. les lieutenants de vaisseau E. Richard et T. Parfait, qui ont successivement commandé le bâtiment, sont inséparables de l'œuvre accomplie par le *Travailleur*. Je suis heureux d'exprimer ici les sentiments que m'a inspirés la vie du bord pendant les longues heures de trois croisières qui ne représentent pas moins de 6000 lieues parcourues. Nos officiers de marine, éloignés de leur pays par les devoirs qu'ils ont à remplir, ne sont pas assez connus. Comment peut-on apprécier de loin tout ce qu'il leur faut d'énergie, d'abnégation et de science, pour surmonter les difficultés de leur vie de tous les jours ! Nous savons qu'ils ont la religion du

drapeau national, et que, lorsqu'il s'agit de le faire respecter, ils ne comptent pour rien leur vie. Peut-être ne savons-nous pas assez qu'ils défendent l'honneur de ce même drapeau dans des luttes moins brillantes, et cependant non moins glorieuses, sur des champs de bataille où ils ont à combattre l'ignorance, les éléments, les maladies, où il n'y a pas de sang à répandre, mais des conquêtes scientifiques à faire.

Vous me permettrez de ne pas décrire avec détail l'outillage indispensable à nos recherches : ce serait fort long, car il est très compliqué. Ce sont d'abord des appareils destinés à déterminer la profondeur et la nature du lit de la mer, puis des dragues et des filets de taille, de poids et de forme variés qui, traînés lentement, ramassent les animaux épars sur le fond; ce sont aussi des thermomètres indiquant la température des différentes couches d'eau, et enfin des récipients construits de manière à se fermer à un moment donné et à emprisonner un échantillon du liquide au milieu duquel ils sont plongés. Des machines à vapeur mettent tout cet attirail en mouvement, car les poids énormes qu'il faut relever avec rapidité résisteraient aux efforts réunis d'un équipage nombreux. Pendant nos trois campagnes, le treuil à vapeur a déroulé et enroulé environ 1 200 000^{m} de fil de sonde ou de corde de drague. Nous avons atteint dans le golfe de Gascogne des profondeurs de plus de 5000^{m}, et nous en avons encore retiré des animaux vivants.

Ces opérations sont difficiles à conduire; il faut qu'elles se fassent par une mer calme. Aussi la grande préoccupation, à bord du *Travailleur,* était l'état du ciel, la direction du vent, la marche du baromètre. Nos engins de pêche entraînaient avec eux jusqu'à 6000^{m} ou 7000^{m} d'un câble fort lourd et assez solide pour résister à une traction de 2000^{kg}; souvent ils étaient accrochés sur le fond par des roches aiguës, et le navire se trouvait ainsi ancré. Il fallait

des manœuvres longues et délicates pour dégager nos appareils, et quand une vague soulevait brusquement l'arrière du bâtiment, au moment où le câble était fortement tendu, elle en amenait la rupture, et la perte pouvait être irréparable. Il est facile de comprendre les précautions avec lesquelles on procédait; notre dragage d'un fond de 5100^m n'a pas duré moins de treize heures; commencé vers le milieu du jour, il n'était terminé qu'à 3^h du matin. Parfois les filets revenaient vides, soit que le lit de la mer ait été inhabité, soit que les appareils n'aient pas atteint le fond; mais le plus souvent ils étaient chargés de trésors zoologiques. Aussi, quand après des heures d'attente la lourde drague remontait lentement, c'était avec une vive émotion que nous cherchions à deviner de loin, à travers la transparence de l'eau, les surprises qui nous étaient réservées. Nous avons eu des déceptions cruelles, et jamais je n'oublierai une journée néfaste où la drague, chargée jusqu'aux bords de limon et de cailloux, sortait peu à peu de la mer; déjà nous pouvions distinguer des animaux bizarres et inconnus enchevêtrés dans les mailles du filet, quand, brutalement enlevée par une vague énorme, elle retomba de tout son poids, brisa les amarres qui la retenaient et alla retrouver les abîmes qu'elle venait de quitter. Les pêcheurs à la ligne supportent mal des déconvenues de ce genre; on se figure facilement ce qu'elles devaient être pour nous. D'autres journées suffisaient à payer toutes nos peines, et plus d'un heureux coup de filet nous a apporté la révélation de tant de faits nouveaux, qu'au milieu de nos richesses nous ne savions de quel côté diriger d'abord notre attention.

La vie abonde dans ces vallées sous-marines restées si longtemps fermées aux investigations. Ce ne sont pas les animaux des côtes qui descendent s'y réfugier; elles sont habitées par d'autres espèces, dont les formes étranges étonnent les naturalistes. La population des gouffres de

l'Océan n'a rien de commun avec celles des eaux superficielles. Il y a là deux couches sociales superposées l'une à l'autre; elles se tiennent chacune dans leur domaine, sans se connaître et sans se mélanger. Les couches inférieures n'ont aucune aspiration à s'élever pour occuper la place des couches supérieures, et ces dernières ne peuvent changer de milieu; leur organisation s'y oppose. Les conditions de la vie des unes ne sont pas celles des autres; c'est ce qui en rend l'étude doublement instructive.

Pour recevoir les innombrables espèces que les explorations sous-marines ont fait connaître, les zoologistes ont dû beaucoup élargir les cadres de leurs classifications. Ils voyaient, avec surprise, des centaines de formes animales nouvelles s'intercaler entre des types organiques que l'on supposait fort distincts et que ces jalons intermédiaires rattachaient, au contraire, étroitement. Ce ne sont pas des représentants déshérités du règne animal qui sont ainsi relégués dans les abîmes; on y trouve des êtres très parfaits, et les poissons sont loin d'y être rares. Sur la côte du Portugal, à peu de distance de l'embouchure du Tage, le *Travailleur* avait jeté ses lignes sur un fond de 1500^{m}. En quelques heures, vingt et un requins furent capturés; non pas des monstres énormes comme ceux qui suivent les navires à la recherche d'une proie, mais des poissons d'une taille encore fort respectable et de plus de 1^{m} de longueur. Évidemment ils vivent là en grandes troupes, mais jamais ils ne quittent leurs retraites, jamais on ne les voit près de la surface ou sur les rivages. Les crustacés, les mollusques, les zoophytes sont abondants, et quelques-uns atteignent des dimensions colossales, comparées à celles des espèces des mêmes groupes zoologiques qui habitent la surface.

La nature semble avoir oublié dans le fond des mers certains animaux qui vivaient déjà aux époques géologiques et qui constituent aujourd'hui les derniers survivants

d'une faune ancienne. On peut suivre fort loin la généalogie de quelques-unes de ces espèces; on a même cru un instant qu'on trouverait, cachés sous les eaux, les êtres dont les dépouilles se sont conservées dans les dépôts des époques secondaire et primaire, et que les belemnites, les ammonites, peut-être même les trilobites, habitaient quelques coins ignorés de l'Océan. On a dû renoncer à l'espérance de les y découvrir; néanmoins il est impossible de ne pas être frappé des analogies qui existent entre les dépôts actuels de nos vallées sous-marines les plus profondes et ceux qui datent de la période crétacée. Des organismes infiniment petits, que l'on nomme des foraminifères, s'y accumulent en nombre tellement considérable qu'ils constituent de puissantes assises ayant tous les caractères des bancs de craie du bassin parisien. Les dragues du *Travailleur* rapportaient souvent des milliards de ces êtres microscopiques à enveloppe rigide d'une remarquable élégance, et, dans le golfe de Gascogne, près de la côte d'Espagne, 1^{cc} de limon, puisé à 1100^{m} de la surface, contenait plus de 100000 de ces foraminifères. Peu à peu, leurs dépouilles forment des masses épaisses qui ensevelissent les animaux vivant sur le fond; c'est ainsi que les étoiles de mer, les oursins, les éponges et tant d'autres, sont enfouis peu à peu et préparent les fossiles de l'avenir.

Quelques naturalistes, frappés de la puissance des manifestations de la vie dans les abîmes de l'Océan, avaient pensé que le berceau de la matière animée s'y trouvait caché. Ils avaient cru le découvrir, et leur imagination avait assigné un rôle des plus importants à une sorte de gelée molle et assez semblable à du blanc d'œuf, que les dragues ramassent parfois sur le limon des grandes profondeurs. A leurs yeux, cette gelée était de la matière vivante en voie d'organisation spontanée; c'était un intermédiaire entre les corps inertes et les corps animés, c'était une

ébauche grossière qui, plus tard, à la suite de transformations graduelles, devait produire des épreuves plus parfaites. Ils lui avaient donné un nom, celui de Bathybius, et une place dans leurs classifications, à côté des Monères.

A bord du *Travailleur*, on s'était promis de ne rien négliger pour trouver et étudier le Bathybius. La recherche n'a pas été difficile. Souvent, au milieu de la vase, nous avons vu cette substance énigmatique; nous l'avons soumise à l'examen du microscope, et nous avons dû reconnaître qu'elle ne méritait pas l'honneur qui lui avait été fait et les pages éloquentes qui lui avaient été consacrées. Le Bathybius n'est qu'un amas de mucosités que les éponges et certains zoophytes laissent échapper quand leurs tissus sont froissés par le contact trop rude des engins de pêche. Le Bathybius, qui a beaucoup trop occupé le monde savant, doit donc descendre de son piédestal et rentrer dans le néant.

La lumière solaire pénètre difficilement à travers les couches de l'eau la plus transparente, et, au-dessous de quelques centaines de mètres, l'obscurité doit être complète. Comment donc se dirigent les animaux si variés qui y vivent? Les uns sont aveugles; ils marchent à tâtons et ils n'ont pour se guider que les perceptions du toucher, de l'odorat ou de l'ouïe; aussi remarquons-nous que, par un juste système de compensation, certains organes se développent outre mesure; les antennes de plusieurs crustacés dépourvus d'yeux sont d'une longueur extraordinaire : c'est le bâton de l'aveugle. D'autres animaux ont, au contraire, des yeux énormes et resplendissants de phosphorescence; ils portent ainsi partout avec eux un foyer lumineux qui explique le développement de leur appareil visuel. Cette phosphorescence s'étend souvent sur presque toute la surface du corps, et beaucoup d'espèces, surtout les étoiles de mer, les polypiers branchus et bien d'autres, étincellent dans l'obscurité.

Une nuit, notre filet remontait à bord, chargé de zoophytes rameux de la famille des Isis. Ils émettaient des lueurs d'un admirable effet; des éclairs verdâtres s'allumaient tout à coup pour s'éteindre et se rallumer encore, courant sur les tiges de ces coraux et s'y succédant avec une telle rapidité et une telle intensité qu'il nous était possible de lire à la clarté de ce singulier flambeau.

On admet généralement que la couleur est inséparable de la lumière et que les êtres qui ne voient jamais le soleil sont de nuances sombres ou pâles et effacées. Il n'en est pas toujours ainsi, car, dans les parties les plus obscures de l'Océan, habitent des animaux dont les teintes brillent d'un vif éclat; le rouge, le rose, le pourpre, le violet et le bleu sont répandus avec profusion. La plupart des crevettes qui foisonnent au fond des eaux sont d'une riche couleur carminée. Des holothuries énormes ont l'aspect de l'améthyste, et une grande étoile de mer dépasse en beauté celles qui sont répandues sur nos côtes; l'élégance de ses formes, ses vifs reflets orangés en font une véritable merveille. Découverte dans les mers du Nord par un naturaliste norvégien qui est aussi un poète distingué, elle a reçu de lui le nom de Brisinga. Ce nom, dans les légendes scandinaves, est celui de l'un des bijoux de la déesse Fréja et c'est en effet un charmant bijou que cette étoile des fonds de l'Océan.

Si les animaux pullulent jusque dans les régions les plus reculées des mers, les plantes en sont exclues; ces algues aux frondes vertes, rouges et violettes, si communes près des rivages, ne sauraient vivre dans l'obscurité, et elles cessent de se montrer dès qu'on descend au delà de 250^{m}. Où donc les animaux des abîmes puisent-ils leur nourriture puisqu'ils ne sauraient la constituer de toutes pièces aux dépens des éléments minéraux? Les végétaux seuls peuvent, avec les gaz de l'air et les corps inertes, élaborer les matières organiques qui servent ensuite à l'alimenta-

tion des animaux herbivores et, par leur intermédiaire, à celle des espèces carnassières. Il faut donc que la nourriture, préparée à la surface, sous l'influence des rayons solaires, tombe peu à peu comme une sorte de manne dans les déserts sous-marins où aucune plante ne peut croître.

A mesure que l'on s'élève sur les flancs d'une haute montagne, on sent le froid devenir de plus en plus vif; de même quand on s'enfonce dans la mer, on atteint peu à peu des couches presque glacées. Les grandes vallées de l'Océan sont traversées par des courants qui, partant des pôles, se dirigent vers l'Équateur. Au voisinage des îles Canaries, nos thermomètres, plongés à 4000^m, ne marquaient que $+2^\circ$, tandis que la température de l'eau qui nous entourait était de $+25^\circ$. Il en résulte que les conditions d'existence, si variées près des côtes, suivant le climat, deviennent uniformes à une certaine distance de la surface, et que les mêmes animaux peuvent alors habiter au nord et au sud, près des pôles et sous l'Équateur, pourvu qu'ils sachent se maintenir dans la couche dont la température leur convient. Ne nous étonnons donc pas si le *Travailleur* a trouvé, dans les profondeurs du golfe de Gascogne ou sur les côtes de la péninsule ibérique, à côté d'espèces que l'on croyait particulières aux régions du nord, d'autres espèces qui n'avaient été encore signalées que dans les mers des Antilles.

L'Océan nous a déjà beaucoup appris, mais il est loin de nous avoir révélé tous ses secrets; nous avons soulevé un coin du voile qui les cachait, et ce que nous avons vu est de nature à encourager de nouvelles explorations. Le Ministre de la marine et celui de l'instruction publique ne laisseront pas incomplète une œuvre aussi féconde, et ils ont pris les mesures nécessaires pour que l'année prochaine le *Travailleur* soit pourvu de machines nouvelles et très puissantes qui lui permettront d'atteindre des profondeurs plus considérables et de multiplier les dragages.

L'Académie doit remercier la Marine du concours empressé qu'elle donne aux recherches scientifiques. La mission du *Travailleur* n'est pas un fait isolé; en ce moment, dans chacune des stations choisies pour suivre le passage de Vénus sur le Soleil, des officiers de marine prennent part aux observations astronomiques, et un bâtiment de l'Etat, la *Romanche,* va rester pendant une année entière dans les parages inhospitaliers du cap Horn pour y faire des études de magnétisme et d'Histoire naturelle. Ces expéditions, qui ont la Science pour but, sont à la fois un honneur pour notre marine et une gloire pour notre pays.

LES LABORATOIRES ET L'ENSEIGNEMENT PRATIQUE DE LA CHIMIE.

LETTRE ADRESSÉE A M. DUMAS;

PAR M. R. D. SILVA,
Chef des travaux de Chimie analytique de l'École Centrale des Arts et Manufactures,

« MONSIEUR ET TRÈS VÉNÉRÉ MAÎTRE,

» En raison de la haute importance que vous attachez à toutes les questions relatives à l'enseignement de la Chimie, vous m'avez écouté avec une extrême bienveillance, lorsque, de retour de mon dernier voyage en Allemagne, je vous ai raconté ce que j'ai observé, en visitant un certain nombre de laboratoires de Chimie, et notamment ce que j'ai cherché à apprendre dans l'un de ces établissements, celui de l'Université d'Heidelberg, où son illustre directeur, M. le professeur Bunsen, m'a fait l'insigne honneur de m'accorder l'hospitalité.

» Vous avez cru qu'il serait intéressant d'exposer, par

écrit, ce que j'avais pris la liberté de vous communiquer verbalement.

» J'obéis à votre désir, non sans crainte et sans hésitation : en effet, le voyage que j'ai entrepris cette année, comme tous ceux que j'ai faits depuis plusieurs années déjà, ont été le résultat d'une initiative toute personnelle : je voulais surtout m'éclairer moi-même et faire tourner au profit de l'enseignement, dont j'ai l'honneur d'être chargé depuis neuf ans à l'École Centrale, les observations recueillies par moi dans les Universités ou dans les Écoles Polytechniques d'Allemagne et d'Angleterre.

» Outre ma déférence à votre si honorable invitation, une raison puissante me sollicitait encore à faire part au public de tout ce que j'ai vu. Je trouvais ainsi l'occasion de témoigner ma vive reconnaissance aux savants qui, à Aix-la-Chapelle, à Bonn, à Wiesbaden, à Stuttgart, et ailleurs, ont bien voulu me faire visiter leurs établissements ou m'admettre à travailler dans leurs Laboratoires.

» Parti de Paris au commencement de juillet de 1882, pour me rendre à Heidelberg, j'ai pris la route de la Belgique et du Rhin, pour voir sur mon passage les Laboratoires de l'Université de Liège, de l'École Polytechnique d'Aix-la-Chapelle, de l'Université de Bonn, de Wiesbaden, de l'École Polytechnique de Darmstadt, avant d'arriver à Heidelberg, où j'ai été assez heureux pour travailler pendant plus d'un mois.

» Dans mon précédent voyage en Allemagne, au mois d'octobre de l'année 1881, j'avais déjà visité les Laboratoires des Écoles Polytechniques de Carlsruhe et de Stuttgart; il y a quelques années j'avais vu les grands Laboratoires de Leipzig, ceux de Göttingen, j'avais visité aussi les Laboratoires de Copenhague et de Stockholm, ceux de South-Kensington, à Londres, ainsi que la remarquable École de Chimie de M. le professeur Roscoë, d'Owens College, à Manchester.

» Déjà la plupart de ces Laboratoires ont été décrits dans le Rapport adressé, en 1870, par M. Wurtz, au Ministre de l'instruction publique. Ceux qui ont été créés dans ces dernières années, tels que celui d'Aix-la-Chapelle, se trouvent décrits dans l'*Encyclopédie chimique* de M. Fremy. Faute de compétence pour toutes les questions de construction, d'appropriation et autres, je me bornerai à considérer ces établissements au point de vue de l'enseignement que l'on y donne.

» Cet enseignement, tel que je l'ai vu pratiquer, tel que l'expérience me le fait concevoir, exige de vastes locaux, des aménagements et des installations qu'il est intéressant d'indiquer. En effet, si pour les recherches scientifiques, un Schèele pourrait accomplir encore tant et de si grandes découvertes avec quelques produits et quelques fioles qu'il tirait de son humble officine, de même si pour l'exposition pratique, un Berzélius pourrait enseigner encore la Chimie dans une chambre, munie de deux tables en bois de sapin, et n'ayant d'autres produits que quelques réactifs, d'autres ustensiles qu'une lampe à alcool, un chalumeau et quelques creusets ([1]), il n'est pas permis à tout le monde de réaliser ce que font les Schèele et les Berzélius.

» Comme Laboratoire pouvant répondre à toutes les exigences de l'enseignement chimique actuel, sans réclamer un établissement tel que cet incomparable palais consacré à la Chimie à Aix-la-Chapelle, je choisirais une série de Laboratoires construits à l'imitation de ceux de Owens College, à Manchester. L'espace, la lumière, l'air y sont à profusion. Dispositifs pour les plus grandes opérations, comme pour les plus délicates; *niches* à évaporation, trompes à eau, étuves chauffées par la vapeur; fourneaux à vent, moufles, tout y est disposé avec une prévoyance

---

([1]) Woehler, *Jugend-Erinnerungen eines Chemikers* (*Berichte deutch. chem. Gesellschaft*, de 1875).

admirable et dans des proportions qui conviennent à une grande École de Chimie proprement dite, et qui conviendraient aussi à une École, comme notre École centrale des Arts et Manufactures, où l'étude de la Chimie forme une branche importante d'enseignement.

» Dans ce vaste ensemble, on établirait des départements consacrés à la pratique des principales préparations, au travail des analyses qualitatives et quantitatives, à la purification des produits destinés à l'analyse, enfin à un très grand nombre d'analyses industrielles, au nombre desquelles il faut comprendre les analyses des produits agricoles. Un modèle du genre est l'excellente École de Wiesbaden, dirigée par M. le professeur Fresenius. Je l'ai visitée en détail, grâce à l'obligeance de M. le Dr Heinrich Fresenius.

» Par cette richesse de moyens d'action, il est facile de juger quelle somme de travail exigerait un enseignement qui répondrait à toutes ces branches d'étude; mais, comme le but que se proposent d'abord un grand nombre de *praticants* ou étudiants ne comporte pas les applications industrielles de la Chimie, il y a lieu d'examiner des Laboratoires plus spécialement destinés à l'enseignement des parties fondamentales de la Science. Le Laboratoire de M. le professeur Bunsen, à Heidelberg, est le type des établissements de ce genre.

» Ayant eu la bonne fortune d'y travailler pendant plus d'un mois, lors de mon dernier voyage en Allemagne, j'ai peut-être le droit de m'arrêter un peu sur l'enseignement de cette École si justement célèbre.

» Les *praticants* de ce Laboratoire, au nombre de 70 environ, peuvent être répartis en trois catégories : élèves commençants, qui se livrent à la pratique de l'analyse qualitative et des préparations; *praticants* qui font des analyses quantitatives, des analyses de gaz et des analyses volumétriques; enfin *praticants* devenus chimistes qui poursuivent des recherches originales.

Cette première instruction pratique n'exige pas moins de cinq à six semestres, ou environ trois années scolaires; mais, assez souvent, les étudiants chimistes des Universités allemandes consacrent un temps plus considérable à l'étude de la Chimie pratique, et alors ils fréquentent encore d'autres laboratoires, soit pour y poursuivre des études différentes, telles que celles relatives à la Chimie organique, soit pour acquérir de nouvelles méthodes de travail propres à d'autres Maîtres.

Quoique dans les laboratoires d'Heidelberg il y ait trois *assistants*, le professeur directeur suit les travaux de tous ses élèves, tout en faisant sept leçons d'amphithéâtre par semaine, dont deux le samedi. Il y traite l'histoire générale des métalloïdes et des métaux, et l'analyse qualitative dans son ensemble et dans ses plus hautes généralités. L'analyse quantitative y est presque exclusivement étudiée au point de vue pratique.

» Auteur de nombreuses méthodes d'analyses, y compris l'analyse spectrale, dont la découverte a immortalisé son nom, M. le professeur Bunsen a fait établir dans ses Laboratoires les dispositifs nécessaires à la pratique de ses méthodes. J'en donnerai un exemple.

» Après avoir imaginé la lampe à gaz qui porte son nom et qui donne au chimiste le plus commode moyen de chauffage qui ait jamais existé, le professeur Bunsen analysa les différentes parties de cette flamme. Dans une certaine zone prise sur un plan perpendiculaire à l'axe de la lampe, il a trouvé que cette flamme possède des propriétés réductrices, des propriétés oxydantes et son pouvoir calorifique maximum. Les propriétés réductrices sont situées dans l'enveloppe interne, qui limite le noyau obscur de la flamme, et les propriétés oxydantes dans les bords de l'enveloppe externe de cette même zone. Si donc on choisit un petit support très mince, absorbant peu de chaleur, et à l'aide duquel on puisse porter des essais à ces

différentes parties de la flamme, on pourra y produire les effets que l'on réalise avec les flammes du chalumeau. C'est ce que l'expérience a montré.

» Les supports dont il est question sont des fils de platine très fins, à l'extrémité desquels on fait des perles. Dans ces perles, on dissout des substances métalliques, qui, étant réduites ou oxydées, communiquent à ces perles les couleurs qui les caractérisent.

» Au-dessus de la région, où se trouve la zone des propriétés réductrices et oxydantes, apparaît une pointe un peu éclairante, *mais non fuligineuse*, si l'on diminue l'accès de l'air en tournant tant soit peu la virole qui peut permettre de fermer les ouvertures inférieures de la lampe. Cette pointe un peu éclairante, qui possède des propriétés réductrices très énergiques, est la zone de réduction supérieure. Que l'on y porte, dans un petit faisceau d'amiante, une parcelle d'un mélange de sulfure d'arsenic et de sulfure d'antimoine, et que l'on place, en même temps, très peu au delà de l'extrémité de la flamme, le fond d'une capsule de porcelaine, vernie à l'extérieur et remplie d'eau froide; sur le fond de la capsule se dépose une couche très mince et invisible. Que l'on y porte, avec une baguette, une goutte d'une dissolution neutre d'azotate d'argent, et que l'on y dirige un courant d'air un peu chargé de vapeur d'ammoniaque, alors il se produira une pellicule d'un jaune-citron d'arsénite d'argent. Si l'on continue ensuite à diriger, sur cette pellicule jaune, un courant d'air, cette fois, surchargé de vapeur d'ammoniaque, on dissoudra l'arsénite d'argent et on fera apparaître la tache noire qui caractérise l'antimoine. Voilà des résultats qui difficilement pourraient être obtenus à l'aide du chalumeau. Cependant, tout ceci ne détrône pas encore l'antique instrument si cher à Berzelius.

» En effet, où sont les réductions que l'on exécute sur le charbon? Nous allons voir comment y supplée le génie de l'illustre professeur de Heidelberg. M. Bunsen prend

un bois d'allumette et le plonge dans une dissolution très concentrée de cristaux de carbonate de soude; il dessèche cette allumette à la flamme du gaz, la plonge de nouveau dans la même dissolution, et, cette fois, la carbonise jusqu'au tiers de sa longueur. Sur ce petit bâton de charbon, imprégné de carbonate de soude, il met une parcelle de substance métallique *convenablement préparée* et le porte alors dans cette partie plus chaude de la flamme, que j'ai mentionnée plus haut. Là, il y a réduction complète et production de globules ou de parcelles métalliques, qui se prêtent merveilleusement à un examen ultérieur aussi facile que précis.

» Cette fois, voilà le chalumeau tout à fait remplacé.

» Cette méthode si délicate et si élégante est susceptible d'être fort généralisée; et dans ces essais dits préliminaires, si importants pour les analyses, elle permet au chimiste d'acquérir des données nombreuses sur la nature de la substance que l'on examine : c'est un résultat que l'on n'obtiendrait pas à un aussi haut degré, au moyen du chalumeau.

» Il est bon de consigner encore un progrès très réel introduit par le professeur Bunsen dans une autre direction. Tout le monde sait combien longues, combien laborieuses sont la plupart des opérations ordinaires de la Chimie et notamment celles qui se rapportent à l'analyse quantitative : dans ces nouveaux Laboratoires tout est disposé pour que le *praticant* effectue le maximum de travail, ou, ce qui revient au même, qu'il dépense le minimum de temps. En effet, dans la plupart de nos Laboratoires, on met une demi-journée, au moins, pour réussir à peine à bien laver un précipité d'hydrate de fer ou d'aluminium; c'est une opération que l'on effectue en une heure à l'aide de l'appareil à succion dit *trompe à eau*, inventé par le professeur Bunsen. Est-il nécessaire de dire que la partie du Laboratoire de Heidelberg consacrée à l'analyse quanti-

talive est pourvue d'un grand nombre de ces trompes à eau très puissantes, et que chaque *praticant* trouve à sa place un de ces appareils à faible succion pour les filtrations ordinaires?

» En terminant cette émunération rapide de tout ce que j'ai vu, je ne puis omettre la mention spéciale d'un fait important qui ressort de l'ensemble de mes observations : c'est la prédominance constante de l'enseignement pratique sur l'enseignement théorique. Il faut signaler ce fait d'une manière toute particulière à l'attention de ceux qui sont appelés à diriger, en France, l'enseignement des Sciences.

» Cette préférence pour les travaux de Laboratoire se remarque dans tous les établissements où l'on enseigne la Chimie, en Allemagne comme en Angleterre. L'exposition orale ne vient que comme complément de cette instruction par l'expérience.

» Je me suis efforcé de montrer dans les lignes qui précèdent comment l'enseignement pratique de la Chimie est cultivé dans les deux pays, que j'ai visités plus particulièrement; j'ai tiré de cette étude quelques conclusions sur la méthode qui m'a paru convenir à la direction des travaux pratiques, en insistant sur la prépondérance qu'il faut leur accorder dans l'étude générale de la Chimie proprement dite.

» Ces considérations, inspirées par un grand désir d'apprendre, sont l'expression d'un respect profond pour les hommes éminents qui savent descendre des sphères supérieures, où leur génie les a placés, pour instruire tous ceux qui veulent s'éclairer, fidèles à ce noble sentiment que la science est pour les esprits élevés une commune patrie.

Paris, septembre 1882.

TABLE DES MATIÈRES,

TOME XXVII (5e SÉRIE).

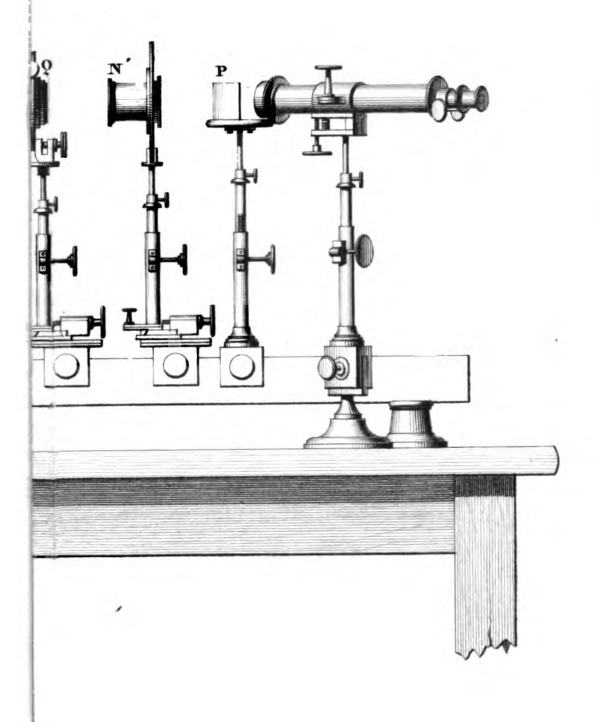
Pages.

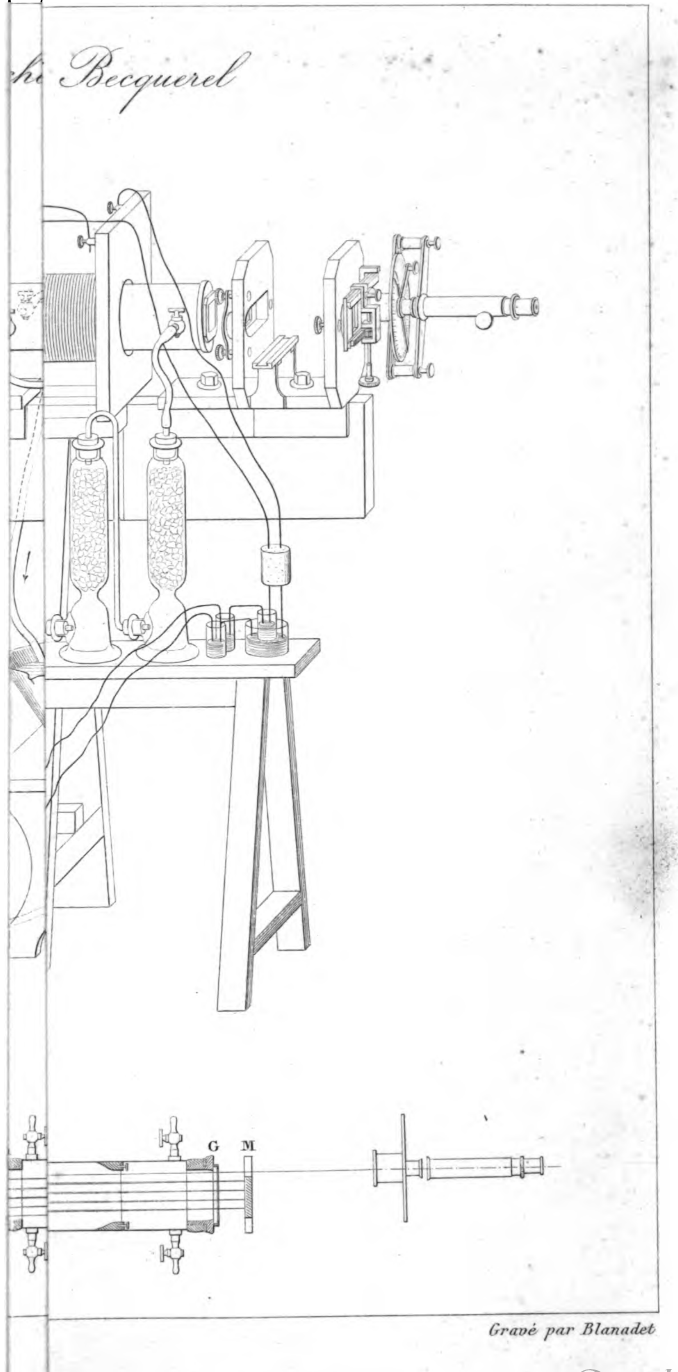
PLANCHES.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME XXVII (5e SÉRIE).

7444 Paris. — Imprimerie de GAUTHIER-VILLARS, quai des Augustins, 55.

...noglobine dans le sang.





Gravé par Blanadet

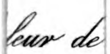
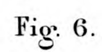
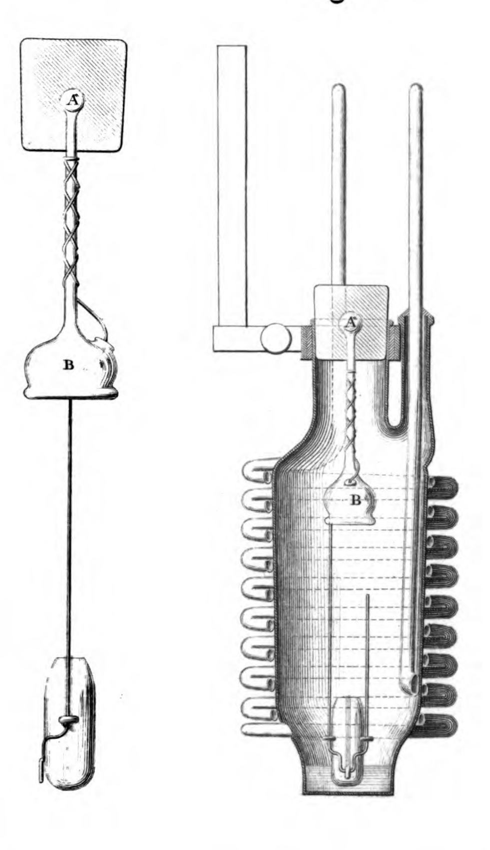
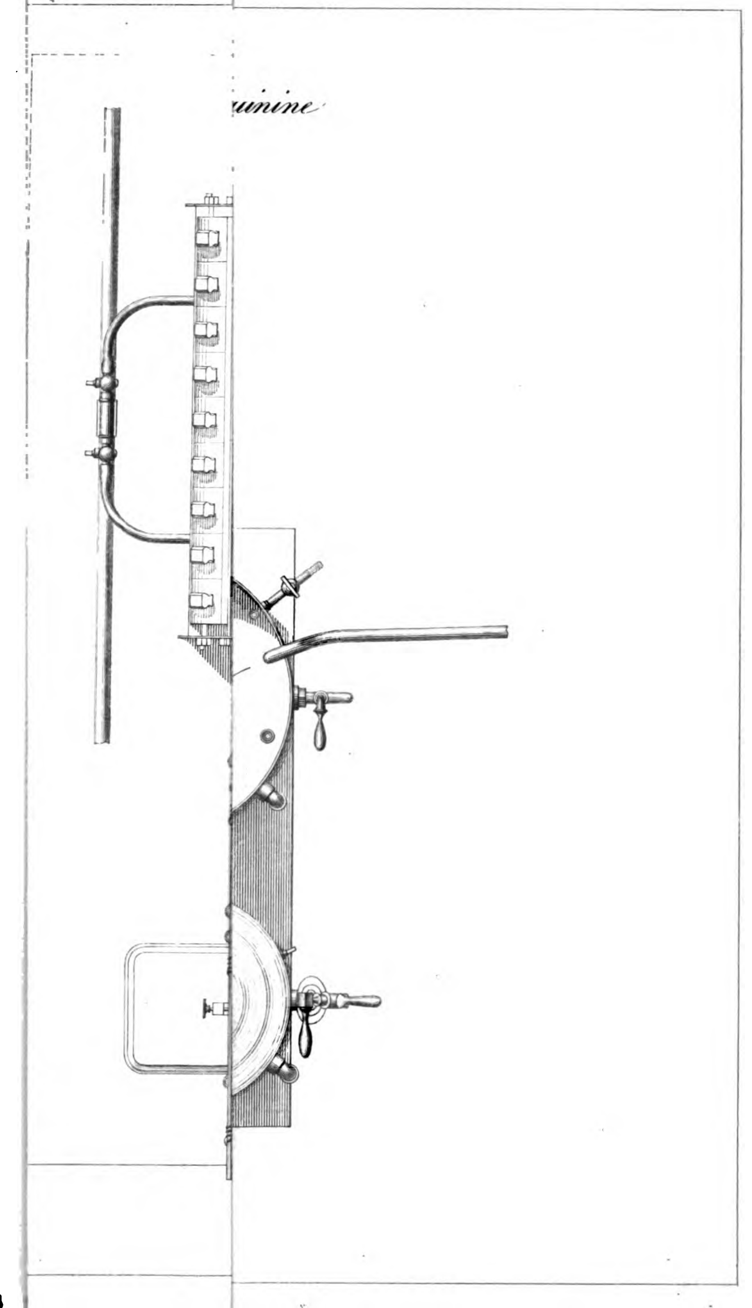


Fig. 5.






uinine

une

